

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003741

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-063249
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 5 日
Date of Application:

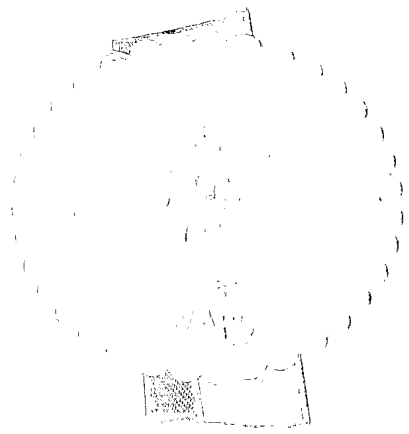
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 3 2 4 9
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 6 3 2 4 9

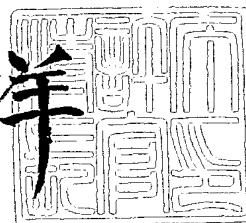
出 願 人 株式会社キッツ
Applicant(s):



2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 PKIT046020
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23G 1/10
B08B 9/02
C23F 15/00
F16L 58/00

【発明者】
【住所又は居所】 山梨県北巨摩郡長坂町上条 2 0 4 0 番地 株式会社キッツ長坂工場内
【氏名】 菅谷 哲一

【発明者】
【住所又は居所】 山梨県北巨摩郡長坂町上条 2 0 4 0 番地 株式会社キッツ長坂工場内
【氏名】 堀込 昭彦

【特許出願人】
【識別番号】 390002381
【氏名又は名称】 株式会社キッツ

【代理人】
【識別番号】 100081293
【弁理士】
【氏名又は名称】 小林 哲男

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010892
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

銅合金製接液器材にニッケルを含むめっき処理を施したニッケルの溶出防止方法において、前記接液器材の少なくとも接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成することにより、ニッケルの溶出を抑制するようにしたことを特徴とする銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 2】

前記接液器材の接液部位のニッケルめっき層の表面に前記保護膜を施し、この保護膜を介して異種金属接触腐食によるニッケル溶出を抑制するようにした請求項 1 に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 3】

前記ニッケルめっき層のピンホールに、銅とニッケルを絶縁するように前記保護膜形成剤で保護膜を形成した請求項 1 又は 2 に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 4】

前記ニッケルめっき層の表面に保護膜を形成して、ニッケルめっき自体からのニッケル溶出を防止するようにした請求項 1 に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 5】

前記保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、直鎖脂肪酸等の有機酸から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 6】

前記ベンゾトリアゾールの保護膜とカルボン酸等の有機酸とが二層を成すか、或いは両者が複合的に適宜な層を成して保護膜を構成している請求項 5 に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 7】

硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、銅合金製接液器材の少なくとも接液部を洗浄して、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化する鉛除去工程又はその他の手段による鉛除去工程と、ニッケルを含むめっき処理工程と、前記鉛除去工程と同等の洗浄液で処理するニッケル除去工程とを含んで構成されることを特徴とする銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 8】

前記洗浄液は、少なくとも前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去する洗浄液である請求項 7 に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 9】

請求項 7 におけるニッケル溶出防止方法において、更に、前記接液器材の接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成する保護膜形成工程とから成る銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

【請求項 10】

前記保護膜を形成するものとして、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、直鎖脂肪酸等の有機酸から選ばれた少なくとも 1 種を含む保護膜形成剤であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用保護膜形成剤。

【請求項 11】

前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去し、かつ、前記接液器材の口元部位の金属ニッケルの除去を抑制するようにした請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用洗浄剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤に関し、例えば、ニッケルを含むめっき処理が施された青銅、黄銅等の銅合金製の水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、ポンプ用品、水道メーター、浄水器、給水給湯器、或いはその他の接液器材において、接液部表面層に偏析した鉛、及び内部に残渣として付着したニッケル塩を除去すると共に、接液部位に付着したニッケルの溶出を防止することにより、水道水などの流体が接液しても、鉛・ニッケルが溶出することのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤に関する。

【背景技術】

【0002】

通常、水道用、給水給湯用の配管の途中や末端部位には、水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、ポンプ用品、水道メーター、浄水器、給水給湯器、或いはその他の接液器材が設けられており、これらの接液器材は、鑄造性、機械加工性並びに経済性に優れた青銅や黄銅などの銅合金製のものが多く用いられている。特に、青銅や黄銅製のバルブや継手等は、青銅にあっては鑄造性や機械加工性を、黄銅にあっては切削性や熱間鍛造性等の特性を良好にするため、鉛を所定量添加した合金が使用されている。しかし、このような鉛を含有した青銅・黄銅製の接液器材に水道水などの流体を供給すると、接液部表面層に析出している鉛含有金属の鉛部分が水道水に溶出するおそれがある。

【0003】

そこで、飲用に供せられる水道水は、特定の方法によって行う評価検定方法によって、鉛溶出の水質基準が規定され、これに適合するものでなければならない。鉛は人体に有害な物質であることから、その浸出量は、極力少なくする必要があり、平成15年4月に鉛浸出基準の規制が強化されるに至っている。このような状況下において、現在では、素材から鉛を除去したいわゆる鉛レス材料を用いて製造された銅合金製接液器材や、鉛を含有した従来材に酸洗浄処理、又はアルカリ洗浄処理などの各種の表面処理を施すことで鉛溶出を低減した銅合金製接液器材が流通しており、例えば、鉛溶出低減技術としては、以下に示すものがある（例えば、特許文献1乃至3参照。）。

【0004】

特許第3345569号公報（特許文献1）に記載の鉛溶出防止方法は、本願出願人が開発したものであり、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液面を洗浄し、前記塩酸で接液面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化するようにしたことを特徴としており、特に、インヒビターとしての塩酸の代替にベンゾトリアゾール（BTA）を用いることで、変色及び腐食を抑制している。

【0005】

特開2002-180267号公報（特許文献2）に記載の鉛溶出防止処理法は、給排水用金具をベンゾトリアゾール系各種化合物溶液に浸漬して、前記金具表面に強固な皮膜を形成し、鉛溶出を防止する技術として開示されている。

【0006】

また、特開2001-152369号公報（特許文献3）に記載の鉛溶出防止処理法は、給排水用金具を有機カルボン酸又はその塩を含有するエッチング処理液に浸漬して、前記金具表面の鉛を除去する技術として開示されている。

【0007】

さらに、現在、上述した鉛溶出の改善に加え、人体に影響を及ぼすニッケル溶出の改善

が急務となりつつある。バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、或いはその他の接液器材には、外部表面の美観、耐食性、及び耐摩耗性の向上等の目的でニッケルめっきをはじめとした各種めっき処理が施されている。例えば、ニッケルめっき、ニッケル合金めっき、ニッケルクロムめっき、或いはニッケルスズめっき等が挙げられるが、これらニッケルを含んだめっき処理が行われると、接液器材の口元部位にめっきが回り込んで付着する。

【0008】

図1は、ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)の断面図であり、図2は、図1に示す口元部位の部分拡大断面図である。図2に示すように、めっき2が施された接液器材1の口元部位には、クロムめっき2aと複層状態にないニッケルめっき2bが存在している。これは電流密度範囲の違いによって、クロムめっき2aよりもニッケルめっき2bが口元内側に回り込むことによるものであるが、この状態において、これら接液器材1に水道水などの流体を供給すると、接液部1aに露出して付着したニッケルめっき2bが流体中に溶出するおそれがある。

【0009】

図3は、図2のB部拡大断面図であり、同図に示すように、腐食電位の高い金属である銅(接液部1a)と腐食電位の低い金属であるニッケル(ニッケルめっき2b)が接触した状態において、通電性の良い水道水などの流体が両者に接液すると電氣的に導通となり、腐食電位の低いニッケル(ニッケルめっき2b)が腐食電位の高い銅(接液部1a)によりアノード分極を受けて腐食反応が起こり、ニッケルの酸化溶解が促進されるという異種金属接触腐食が発生する。さらに、ニッケルめっき2bには多数のピンホール2cが存在しており、なかにはニッケルめっき2bの下地である銅表面にまで達したものまで存在する。これに通電性の良い水道水などの流体が入り込み、この部位においても異種金属接触腐食が起こる。さらには、接液部1aに付着したニッケルめっき2bは、流体と接液することによってニッケルめっき2b自体からも溶出する。現在、ニッケル溶出低減技術としては、以下に示すものがある(特許文献4又は5参照。)

【0010】

例えば、特開2002-155391号公報(特許文献4)に記載のニッケル溶出低減処理方法は、銅又は銅合金製給水器具に少なくともニッケルめっきを施した後にクロムめっきを施し、その後クロムめっきからはみ出しているニッケルめっきを除去する処理工程を有しており、この処理工程において、ニッケルめっきのみを溶解除去する硫酸等の酸化性薬品に給水器具を浸漬させて、ニッケルクロムめっきを施した際の口元に回り込んだニッケルめっき部分を溶解除去する技術として開示されている。

【0011】

また、特許第2836987号公報(特許文献5)には、電子部品を搭載するセラミック基体に施すニッケルめっきに、脂肪族不飽和カルボン酸による薄膜を形成して、ニッケル溶出を阻止する技術が開示されている。

【特許文献1】特許第3345569号公報

【特許文献2】特開2002-180267号公報

【特許文献3】特開2001-152369号公報

【特許文献4】特開2002-155391号公報

【特許文献5】特許第2836987号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、先に上述した鉛溶出低減を目的とした特開2002-180267号公報(特許文献2)、特開2001-152369号公報(特許文献3)では、これら公報に記載されている鉛浸出試験は、JIS S3200-7(1997年)「水道用器具—浸出性能試験方法」によるものではなく、しかも、どのくらいの量の浸出液に浸出した実測値なのか不明であり、技術的效果を確認することはできない。

【0013】

また、ニッケル溶出低減を目的とした特開 2002-155391 号公報（特許文献 4）では、クロムめっきからはみ出しているニッケルめっきを効果的に除去することはできず、接液部位にはニッケルめっきが常に残るため、水道水などの流体を介して電氣的に導通となったこの部位の異種金属接触腐食によるニッケル成分の溶出と、ニッケルめっき自体からの溶出が発生するため、ニッケルの浸出基準を到底満たせるものではない。しかも、めっきが剥れたことで、銅である地金が露出し、表面層に偏析している鉛が溶出するという問題も有している。さらに、同公報に記載のニッケル浸出試験は、JIS S3200-7（1997 年）「水道用器具－浸出性能試験方法」に基づくものではあるが、どのくらいの量の浸出液に浸出した実測値なのか不明であり、ニッケル除去の技術的效果は判定できない。

【0014】

そこで、特開 2002-155391 号公報（特許文献 4）に関し、同様な条件での試験を行い、ニッケル除去の技術的效果を確認した。後述する実施例の中でも詳述するが、表 4 に示す供試品 No. 9（テストピースは 2500 mm^2 / 枚を 2 枚使用）にその測定結果を示す。なお、実測値に基づいて補正值を求めており、後述するが補正值とは浸出基準と比較するための数値である。同表に示すように、鉛については 0.0147 mg/l 、ニッケルについては 0.1237 mg/l という膨大な量の浸出があり、各々、浸出基準を満たしていないことが確認された。従って、ニッケル溶出が多いとされている混合水栓によれば、供試品において、口元の回り込み部分だけでもニッケルめっきの露出部分は 3000 mm^2 あり、テストピースと同レベルの接液面積を有する実製品に対し、もはや酸洗のみではニッケルの厳しい浸出基準を満たすことは無理なのである。

【0015】

また、本発明者らは、この種の分野における鉛溶出・ニッケル溶出の原因をさらに解明している。図 4 は、図 1 に示すニッケルクロムめっき処理が施された JIS 横水栓（CAC406 製）呼び径 25 A・内容積 40 ml 内面の EPMA（X 線マイクロアナライザ）によるニッケル分布を示した写真であり、図 5 は、鉛分布を示した写真である。なお、図 1 中、符号 3 は EPMA（X 線マイクロアナライザ）分析部である。EPMA（X 線マイクロアナライザ）測定の加速電圧は 30 KV、照射電流は 10 nA で実施した。図 4 及び図 5 に示すように、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品 1 の内面（CAC406 面）1a においては、ニッケルと鉛が測定面の部分的、かつ、略同位置に存在することが確認され、また、図 6 の電子顕微鏡写真から明らかであるように、この両元素の存在位置は、金属表面の結晶粒界位置と一致している。

【0016】

図 7 は、給水器具などの外面にニッケルめっき等の処理を施された器具内面における鉛とニッケルの存在状況を示した説明図である。複雑な流路を有するバルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、或いはその他の給水器具は、銅合金材料による砂型鑄造などにより成形されている。このように鑄造された鑄造表面は凹凸が多くあり、その中のくぼみ部には凝固時に結晶粒界 4 などから表面層に移動した鉛 5 が偏析している。特に、表面加工を施さない給水器具の内表面層は顕著であり、その状態でめっき処理を施すと、このくぼみ部の鉛 5 の上にめっき液が残留して乾燥し、金属ニッケルとは異なるニッケル塩 6 が付着するものと考えられる。水栓金具等の給水器具は、複雑な流路を有しているがゆえに、内部に残留しためっき液を排除しにくいことから、ニッケル塩 6 の付着が顕著になったものと考えられる。この状態において、給水器具に水道水などの流体を供給すると、鉛 5 とニッケル塩 6 が溶出する。

【0017】

このことについては、上記特許文献をはじめ、従来技術には何ら考慮されておらず、例えば、特開 2002-180267 号公報（特許文献 2）の技術を採用しても、図 22 に示すように、結晶粒界 30 に偏析した鉛 31 の上にベンゾトリアゾール 33 による皮膜が形成されたとしても、鉛溶出を防止するには不十分であり、しかも、同図に示すように、ベンゾトリアゾール 33 は金属ではないニッケル塩 32 には皮膜を形成しないので、結果

として、ニッケル塩 3 2 の溶出が進行した後に、その下部にある偏析した大量の鉛 3 1 が溶出することになり、ニッケルの溶出は勿論、鉛の溶出も防止することはできない。

【0018】

このように、内部の残渣に付着したニッケル塩の溶出を防止できない技術（例えば、特許文献 2）と、ニッケルの浸出基準を満足できない技術（例えば、特許文献 4）を組み合わせたところで、現行のニッケル浸出基準を満たすニッケル浸出低減技術は成し得ないし、内部の残渣による鉛やニッケルの付着状況、さらに接液器材の口元部位に付着したニッケルめっきの露出状況から、表面処理技術と皮膜処理技術の単純な組み合わせでは到底解決できるものではなく、個々の処理の程度や処理の順番など有機的な組み合わせが開示されていない以上、ニッケル、さらには鉛についての溶出低減技術を実現することはできない。

【0019】

特許第 2 8 3 6 9 8 7 号公報（特許文献 5）で開示されている技術は、セラミック等の非金属にめっきを行ういわゆる無電解めっきに関する技術であるから、地金の上に金属めっきを行う技術手段とは異なり、そのまま技術を応用することはできない。

【0020】

本発明は、上述した実情に鑑み、鋭意検討の結果開発に至ったものであり、その目的とするところは、銅合金製接液器材の接液部表面層に偏析した鉛、及び内部に残渣として付着したニッケル塩を除去すると共に、接液器材をめっき処理した後の口元部など回り込んだ部位などの接液面に付着したニッケルの溶出を防止することにより、水道水などの流体が接液しても、鉛・ニッケルが溶出することのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記の目的を達成するため、請求項 1 に係る発明は、銅合金製接液器材にニッケルを含むめっき処理を施したニッケルの溶出防止方法において、前記接液器材の少なくとも接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成することにより、ニッケルの溶出を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0022】

請求項 2 に係る発明は、前記接液器材の接液部位のニッケルめっき層の表面に前記保護膜を施し、この保護膜を介して異種金属接触腐食によるニッケル溶出を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0023】

請求項 3 に係る発明は、前記ニッケルめっき層のピンホールに、銅とニッケルを絶縁するように前記保護膜形成剤で保護膜を形成した銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0024】

請求項 4 に係る発明は、前記ニッケルめっき層の表面に保護膜を形成して、ニッケルめっき自体からのニッケル溶出を防止するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0025】

請求項 5 に係る発明は、前記保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、直鎖脂肪酸等の有機酸から選ばれた少なくとも 1 種を含む銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0026】

請求項 6 に係る発明は、前記ベンゾトリアゾールの保護膜とカルボン酸等の有機酸とが二層を成すか、或いは両者が複合的に適宜な層を成して保護膜を構成している銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0027】

請求項 7 に係る発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、銅合金製接液器材の少なくとも接液部を洗浄して、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化する鉛除去工程又はその他の手段による鉛除去工程と、ニッケルを含むめっき処理工程と、前記鉛除去工程と同等の洗浄液で処理するニッケル除去工程とを含んで構成される銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0028】

請求項 8 に係る発明は、前記洗浄液は、少なくとも前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去する洗浄液とした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0029】

請求項 9 に係る発明は、請求項 7 におけるニッケル溶出防止方法において、更に、前記接液器材の接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成する保護膜形成工程とから成る銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【0030】

請求項 10 に係る発明は、前記保護膜を形成するものとして、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、直鎖脂肪酸等の有機酸から選ばれた少なくとも 1 種を含む保護膜形成剤である銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用保護膜形成剤である。

【0031】

請求項 11 に係る発明は、前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去し、かつ、前記接液器材の口元部位の金属ニッケルの除去を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用洗浄剤である。

【発明の効果】

【0032】

請求項 1 に係る発明によると、めっき処理を施した銅合金製接液器材の口元などの接液面に、例えば、ニッケルめっきが付着することによるニッケル溶出を確実に防止して、供給された水道水などの流体にニッケルめっきが溶け出すことのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法を提供することが可能となる。これにより、ニッケル溶出を抑制した給水管、配管途中に設置される給水用具、例えば、水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ等や、給水管末端に設置される給水用具、例えば、水栓、浄水器、給水給湯器等の銅合金製接液器材に好適な技術を提供することができる。

【0033】

請求項 2 乃至 4 に係る発明によると、接液部位に付着したニッケルめっき層の表面に保護膜を施し、ニッケルめっき層のピンホールを充填することで、接液部とニッケルめっきとの間で電氣的に導通することを防いで、異種金属接触腐食によるニッケル溶出を抑制し、或いはニッケルめっき自体からのニッケル溶出を防止することが可能となる。

【0034】

請求項 5 に係る発明によると、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、直鎖脂肪酸等の有機酸から選ばれた少なくとも 1 種を含む保護膜形成剤によって、接液部並びにこの接液部位のニッケルめっき層の表面に保護膜を形成し、或いはニッケルめっき層のピンホールを充填することができ、所望の効果をj得る銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法を提供することが可能となる。

【0035】

請求項 6 に係る発明によると、前記ベンゾトリアゾールの保護膜とカルボン酸等の有機酸とが二層を成すか、或いは両者が複合的に適宜な層を成して保護膜を構成することで、さらに強固な保護膜を実現することが可能となり、よってこの種の部材に対するニッケル溶出を防止できる。

【0036】

請求項 7 乃至 9 に係る発明によると、ニッケルを含むめっき処理が施された青銅、黄銅等の銅合金製接液器材において、接液部表面層に偏析した鉛、及び内部に残渣として付着したニッケル塩を確実に除去し、口元などの接液部位に付着したニッケルめっきの溶出を

抑制することができ、水道水などの流体が供給されても、これらは溶出することなく、例えば、鉛については、水質基準に関する厚生労働省令に基づき、配管途中に設置される給水用具（バルブ等）は 0.01mg/l 、配管末端に設置される給水用具（水栓等）は特例値として 0.007mg/l の浸出基準を満たし、一方、ニッケルについては、厚生労働省の水質管理目標設定項目値は 0.01mg/l であることから、配管途中に設置される給水用具（バルブ等）は 0.01mg/l 、配管末端に設置される給水用具（水栓等）は 0.001mg/l の浸出基準を満たす銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法を提供することが可能となる。特に、請求項9に係る発明によると、ニッケル除去工程を経ることで、ニッケル除去工程の洗浄液による相乗的機能によって、ニッケル溶出防止効果を高めることができる。

【0037】

請求項10に係る発明によると、ニッケルを含むめっき処理が施された銅合金製接液器材の接液部、並びにこの接液部位のニッケルめっき層の表面に保護膜を形成し、異種金属接触腐食によるニッケル溶出、及びニッケルめっき自体からのニッケル溶出を防止することができるニッケル溶出防止用保護膜形成剤を提供することが可能となる。

【0038】

請求項11に係る発明によると、前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去し、かつ、前記接液器材の口元部位の金属ニッケルの溶出を抑制することができるニッケル溶出防止用洗浄剤を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

本発明における銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法を青銅・黄銅製の接液器材に適用した実施形態を図面に基づいて説明する。ここにいう銅合金製接液器材とは、給水管、配管途中に設置される給水用具とその部品、例えば、水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ等や、給水管末端に設置される給水用具とその部品、例えば、水栓、浄水器、給水給湯器等、或いはその他、給水管、配管に直結する完成品等を含む。

【0040】

図8に示すように、鑄造後、加工を終えた銅合金製接液器材1b（本例では、バルブ部品）は、搬送中にお互いがぶつかり、打跡やキズがつかない様、網目状で耐熱・耐薬品性を有する専用容器7内に並べるとよく、また、並べる際には、各ワーク内に気泡が留まってしまう部位となるエアポケット8ができないよう、気泡がワークの上方や側方に排除される方向にワークを配置するのがよく、並べ方についての一例を図9に示す。接液器材1bの形状は複雑であるため、各処理槽における浸漬時は、揺動、或いは超音波刺激を与え、わずかに残る気泡も完全に除去することで、接液器材1の接液面全体に洗浄液が接するようにするとよい。本例では、接液器材1bは前記専用容器7に入ったままで、後述するすべての工程を行い、処理後、前記専用容器7より取り出して組立工程に入る。また、図8に示すように、鑄造後、加工を終えた複数の部品で構成された完成品（本例では、バルブ）の状態の後述する酸洗浄処理など行うようにしてもよい。

【0041】

次に、本発明におけるニッケル溶出防止方法の各工程について説明する。

図10は、本発明におけるニッケル溶出防止方法の処理工程の一例を示したフローチャートである。脱脂工程10は、加工時の切削油や防錆油の除去を行うものである。脱脂が不十分であると、後述する酸洗浄処理で十分に鉛を除去できないため重要である。なお、対象品（本例では、バルブ部品）の汚れがひどい場合は、脱脂工程10前に湯洗工程9を設け、付着物を除去しておく効果的である。脱脂工程10の一例を表1に示す。このうち、塩素系有機溶剤による環境への影響、及びエマルジョン洗剤によるBOD増加を防ぐため、アルカリキレート洗剤を採用するのが好ましい。

【0042】

【表 1】

洗浄剤	温度	時間	洗浄条件
塩素系有機溶剤	常温	5分	浸漬・超音波洗浄
中性エマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬・超音波洗浄
アルカリエマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬・超音波洗浄
アルカリキレート洗剤	50℃	10分	浸漬、揺動
ジェットスチーム洗浄	—	5分	—

【0043】

脱脂工程 10 でアルカリ洗剤を用いた場合は、脱脂工程 10 後の水洗工程 11 にてよく洗い落とす。また、例えば、水洗槽は複数設けて最後の水洗槽を硝酸 7 w t %、塩酸 0.7 w t % の混酸とし、容器 7 の移動によって持ち込まれたアルカリ洗剤成分を完全に中和除去してもよい。中和工程 12 では中和のために設けた本槽の P H（水素イオン指数）管理を行うことにより、水洗工程 11 で残存した微量なアルカリ成分を確実に除去でき、本例のように、中和工程 12 後に混酸からなる洗浄液を用いた鉛除去工程 13 が行われる場合、酸の中和による劣化を防止して確実に鉛除去を促進させるのに有効である。

【0044】

次に、鉛除去工程 13 について説明する。

本例における鉛除去工程 13 では、後述するニッケル除去工程 16 と同一の洗浄液を採用しており、硝酸（濃度 0.5 w t % ~ 7 w t %）と塩酸（濃度 0.05 w t % ~ 0.7 w t %）からなる洗浄液が入った処理槽に接液器材 1 b を浸漬して、接液部表面層に析出している鉛を効果的に除去する。特に C A C 406 等、鉛の含有量の多い材料の場合に、めっき工程 15 前に本工程 13 を設けているので、めっきが想定される領域の銅表面層に偏析している鉛を予め除去するので効果的である。本例の鉛除去工程 13 で用いている洗浄液は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸からなるが、この洗浄液は硝酸等の酸を水道水或いは純水に混入したものを使用したり、又は、硝酸にインヒビター効果をもつ塩酸を混合した混酸を水道水或いは純水に混入したものを使用する。この場合、塩酸の Cl^- イオンが銅表面に均一に膜を作りながら鉛を浸食するので、光沢面を保持しながら鉛を浸食する。このとき鉛部分では、塩酸鉛、硝酸鉛が形成され、そしてこれらの塩はともに混酸に溶解性であるから、浸食が持続する。

【0045】

前記洗浄液に含まれる酸について詳述すると、一般に酸は、鉛を腐食（酸化）させることが知られているが、鉛は酸との反応で酸化被膜を形成し易いため、連続的な腐食をおこしにくい。しかし、硝酸、塩酸、及び有機酸等の酢酸は鉛を連続的に腐食し、中でも硝酸（ HNO_3 ）の腐食速度が最も高い値を示す。一方、塩酸（ HCl ）は、硝酸に比して鉛の腐食速度は遅いものの、銅との化合力が高いため、硝酸との混酸で酸洗した場合、硝酸と銅が化学反応して酸化銅（ Cu_2O 又は CuO ）を形成する以前に、接液器材の表面に塩化銅（ CuCl ）皮膜を形成し、硝酸による銅の腐食を抑制するいわゆるインヒビター効果を奏する。したがって、塩酸が含まれることで、接液器材表面の銅の酸化が無くなり、黒く変色するといった不具合を防止して、金属の光沢を維持できる。

【0046】

また、処理槽内で超音波洗浄、或いは揺動を行って、鉛の浸食を促進させてもよい。超音波洗浄、或いは接液器材の揺動による鉛の溶出の促進作用について説明すると、超音波洗浄は、洗浄液中の接液器材に超音波を当ることにより、洗浄液中の反応で生じた種々の鉛化合物を接液器材から速やかに除去させる効果があり、揺動は、洗浄液中の接液器材自体を揺らすことにより、鉛化合物を接液器材から除去したり、浸漬した器材中に生じた空気溜りをなくす効果がある。特に、洗浄液中の液の攪拌を高めることで、鉛との化合物を形成して鉛が溶出し易くなる。この超音波洗浄と揺動とは並用すると良い。

【0047】

上述したように、本例の鉛除去工程 13 では、後述するニッケル除去工程 16 と同一の洗浄液を採用しているが、これに限定されるものではなく、上述した混酸以外の酸洗浄処理でもよく、或いはアルカリ洗浄処理であってもよい。また、めっきと同時に脱鉛処理を行った後、後述するニッケル除去工程 16 にてニッケルを除去するようにしてもよい。勿論、鉛の含有量の少ない材料の場合には、本工程 13 を省略して、後述するニッケル除去工程 16 において、鉛及びニッケルの双方を除去することもできる。

【0048】

めっき工程 15 は既知のものであり、本例では、汎用性のある電解ニッケルクロムめっき処理を採用するが、勿論、これに限定するものではなく、例えば、ニッケルめっき、ニッケル合金めっき、ニッケルスズめっきなど、実施に応じて任意である。なお、本発明で対象としているめっきは、超臨界めっき等の特殊めっきではなく、市販されている水栓やバルブ等の給水器具などに施されるめっきを対象としている。

【0049】

ここで、ニッケルを含んだめっき処理が施された接液器材におけるニッケル溶出について説明する。

例えば、電気めっきであるニッケルクロムめっきでは、接液器材をめっき液中に浸漬し、電極と対向する接液器材の外面に、ニッケルをバインダーとしてクロムの層を形成する。一方、接液器材の内面（接液面等）は電極と対向しないため、めっき層は形成されないものの、接液面のうち、図 1 において一点斜線で囲まれた口元部位 A にはニッケルめっきが付着している。図 2 に示すように、めっき 2 が施された接液器材 1 の接液面 1 a にあたる口元部位には、クロムめっき 2 a と複層状態にないニッケルめっき 2 b が存在している。これは電流密度範囲の違いによって、クロムめっき 2 a よりもニッケルめっき 2 b が口元内側に回り込むことによる。

【0050】

上述したが、図 3 に示すように、腐食電位の高い金属である銅（接液部 1 a）と腐食電位の低い金属であるニッケル（ニッケルめっき 2 b）が接触した状態において、通電性の良い水道水などの流体が両者に接液すると電気的に導通となり、腐食電位の低いニッケル（ニッケルめっき 2 b）が腐食電位の高い銅（接液部 1 a）によりアノード分極を受けて腐食反応が起こり、ニッケルの酸化溶解が促進されるという異種金属接触腐食が発生する。さらに、ニッケルめっき 2 b 層には多数のピンホール 2 c が存在しており、なかにはニッケルめっき 2 b 層の下地である銅表面にまで達したもので存在する。これに通電性の良い水道水などの流体が入り込んで、この部位においても異種金属接触腐食が起こる。さらに、接液部 1 a に付着したニッケルめっき 2 b は、流体と接液することによってニッケルめっき自体からも溶出する。

【0051】

図 4 乃至図 6 に示すように、接液器材の奥深い内部について、E P M A（X 線マイクロアナライザ）による分析を行った結果、ニッケル成分の存在が確認された。このニッケル成分は、めっきによる金属ニッケルではなく、めっき液中のニッケル塩（硫酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル）がめっき処理後も接液器材内部に留まり、乾燥して内面に付着したものである。複雑な流路を有するバルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、或いはその他の給水器具は、銅合金材料による砂型鑄造などにより成形されている。このように鑄造された鑄造表面は凹凸が多くあり、その中のくぼみ部には凝固時に結晶粒界などから表面層に移動した鉛が偏析している。特に、表面加工を施さない給水器具の内表面層は顕著であり、その状態でめっき処理を施すと、このくぼみ部の鉛の上にめっき液が残留して乾燥し、金属ニッケルとは異なるニッケル塩が付着するものと考えられる。水栓金具等の給水器具は、複雑な流路を有しているがゆえに、内部に残留しためっき液を排除しにくいことから、ニッケル塩の付着が顕著になったものと考えられる。この状態において給水器具に水道水などの流体を供給すると、鉛とニッケル塩が溶出する。なお、上記のようなくぼみ部は、とりわけ形状が入り組んだ混合栓等の接液面において、鑄造成形の際にいわゆる湯じわが生ずることによっても形成され易く、ニッケル塩が付着し易い。

【0052】

そこで、ニッケル浸出源特定試験を行い、その試験結果を説明する。

本試験において、給水器具の内部に残渣として付着したニッケル塩を浸出源とするものと、口元におけるニッケルめっきを浸出源とするものの比率を確認した。図11は、供試品として用いた市販シングルレバー混合栓（CAC406製、内容量約155ml、ニッケルクロムめっき処理品）の断面図である。試験方法として、先ず、給水器具全域におけるニッケル浸出量を把握すべく、供試品を事前通水することなく、JIS S3200-7に基づき浸出試験を行った。次いで、給水器具の内部に残渣として付着したニッケル塩の浸出量を把握すべく、ニッケルめっきが回り込んだ部分を切削加工により除去した供試品を作成し、事前通水することなく、JIS S3200-7に基づき、再度浸出試験を行った。なお、切削部位は図11中の領域A1～A3（表面積約3000mm²）である。試験結果を表2（ニッケル浸出源特定試験におけるNi、Pb実測浸出量（mg/l））に示す。同表に示すように、給水器具全域に対し、内部に残渣として付着したニッケル塩の占める割合（内部残渣率）は、10～29%であった。

【0053】

【表2】

供試品	浸出試験 (切削加工前)		浸出試験 (切削加工後)		Ni 内部残渣率
	Ni	Pb	Ni	Pb	
1	0.895	0.547	0.180	0.399	20%
2	1.770	0.667	0.205	0.628	10%
3	0.424	0.617	0.121	0.600	29%

【0054】

次に、ニッケル除去工程16について説明する。

硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液が入った処理槽に接液器材1を浸漬して、内部に残渣として付着したニッケル塩を除去する。この洗浄液は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸からなるが、このうち、とりわけ、硝酸がニッケルに作用して、硝酸ニッケルの状態で接液部表面層からニッケル塩を効果的に除去する。この洗浄液は口元部位に付着したニッケルにも作用して溶出するものの、極めて抑制するように、しかも、給水器具の外表面に施されたニッケルめっきに影響を与えない成分、濃度に調整している。また、この酸洗浄処理であるニッケル除去工程16は、後述する保護膜形成の前処理として、活性化作用の働きを有しており、本例に示すニッケル溶出防止方法では、酸洗浄処理と後述する保護膜形成処理とを有機的に組み合わせた方法としている。

【0055】

また、鉛の含有量の少ない材料を対象とする場合など、鉛除去工程13を省略する場合には、本工程16において、鉛及びニッケルを除去する。洗浄液は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸からなるが、例えば、図7に示すような場合には、硝酸が先ずニッケルに作用して、硝酸ニッケルの状態で接液部表面層からニッケル塩を除去し、その後、直ちにニッケル塩の下方に存在する鉛に作用してこれを除去する。従って、この場合には一度の酸洗浄処理によって鉛とニッケルを同時に除去することになる。なお、ニッケル除去工程16で用いている洗浄液については、鉛除去工程13で詳述しているので、その説明を省略する。また、ニッケルは、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ及び硫酸に対する耐食材料であることから、これらの液では、その濃度や温度に係わらず、ニッケルを除去することができない。

【0056】

次いで、酸洗浄処理における好ましい処理温度と処理時間について説明すると、好ましい処理温度xは、10℃≤x≤50℃の温度域であり、常温域が好適である。常温域とは、洗浄液を加熱も冷却もしない状態の温度が取り得る範囲をいい、処理される接液器材の温度や、処理槽外部の雰囲気により変動し得る温度の範囲をいう。具体的には、10℃～

3 0 ℃の範囲であり、とりわけ、1 5 ℃～3 0 ℃が好ましく、2 5 ℃が最適である。好ましい処理時間 y は、 $5 \text{ 分} \leq y \leq 3 0 \text{ 分}$ である。

【0 0 5 7】

処理温度が5 0 ℃を上回ると、洗浄液中に沸騰による気泡が目立ち始め、被処理物である接液器材中にエアポケットが生じ易くなり、洗浄液が接液器材表面に接液しない部分が発生する。また、水及び酸の蒸発が激しくなり、洗浄液等の濃度管理が難しくなると共に、酸の蒸発により処理作業の環境が悪くなるため、処理作業域や作業者の耐酸対策が必要となる。一方、冬期における処理等で処理温度が1 0 ℃を下回ると、冷えた接液器材が処理槽に入ってきた場合、洗浄液が0 ℃近くに下がって凍結するおそれがあることから、接液器材を量産処理しても洗浄液が凍結するおそれのない温度として1 0 ℃以上としている。また、処理時間が3 0 分を超える場合は、処理時間をかけても鉛除去の効率はそれほど上がらず、また、処理時間がかかりすぎて量産処理には不向きである。一方、処理時間が5 分を下回る場合は、処理温度を上げて鉛の溶出防止には不十分であることから5 分以上としている。勿論、これに限定するものではない。

【0 0 5 8】

また、既存する接液器材にも対応可能であり、その際、例えばバルブの場合、パッキン、ガスケット等金属以外の部品も洗浄液に浸漬されるため、洗浄時間、温度、濃度によっては前記部品の劣化も考慮され、その場合は、フッ素ゴム等の耐薬品性材質の部品を用いればよい。また、本例においては、酸洗浄処理の洗浄液のうち、インヒビターとして塩酸を用いたが、酢酸やスルファミン酸などの有機酸を用いて硝酸との混酸とし、鉛・ニッケルを除去するようにしてもよい。

【0 0 5 9】

ここで、酸洗浄処理後のニッケル、鉛の浸出試験を行い、その試験結果を説明する。

上述したニッケル浸出源特定試験の供試品を用いて、ニッケル除去工程としての酸洗浄処理を行ったところ、給水器具の内部に残渣として付着したニッケル塩のほとんどが除去されることを確認した。この浸出試験における酸洗浄は、硝酸4 w t % + 塩酸0. 4 w t %の混酸で行い、その試験結果を表3（酸洗浄処理後のNi、Pb浸出量（mg/l））に示す。同表に示すように、Niの浸出量（配管末端器具としての補正值）は、0. 0 0 1 m g / l の浸出基準を満たすものであり、Pbの浸出量（同補正值）も、0. 0 0 7 m g / l の浸出基準を満たすものであった。

【0 0 6 0】

【表3】

供試品	N i		P b	
	実測値 (a)	末端補正值 (a)*155/1000	実測値 (b)	末端補正值 (b)*155/1000
2	0. 006	0. 00093	0. 009	0. 00140
3	0. 005	0. 00078	0. 010	0. 00155

【0 0 6 1】

ニッケル除去工程1 6 後、水洗工程1 7 にて速やかに水洗し、次いで、保護膜形成工程1 8 にて保護膜形成処理を行う。保護膜形成工程1 8 で用いられる保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、直鎖脂肪酸等の有機酸から選ばれた少なくとも1 種を含むものであり、このうち、有機酸の例としては、カルボン酸に属するステアリン酸のような直鎖飽和脂肪酸やオレイン酸のような直鎖不飽和脂肪酸であり、具体例として、例えば、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、ヘプタデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸などが挙げられる。なお、直鎖以外の脂肪酸（飽和、不飽和）や、ベンゼン環を有するカルボン酸、カルボン酸エステルであってもよい。本例では、ベンゾトリアゾールを含む保護膜形成剤として説明する。

【0062】

図12に示すように、保護膜形成剤に浸漬された接液器材1の少なくとも接液面1aには、保護膜20が形成される。これにより、接液部位1aに付着したニッケルめっき2b層の表面に保護膜20が形成され、しかも、この保護膜形成剤はニッケルめっき2b層の微小なピンホール2cに入り込む。従って、接液部1aとこの接液部1aに付着したニッケルめっき2bとを絶縁し、異種金属接触腐食によるニッケル溶出を防止すると共に、ニッケルめっき2b自体からのニッケル溶出も防止する。

【0063】

上記保護膜形成剤による保護膜は、給水器具の口元における接液部位のみならず、内部の接液面にも形成される。すなわち、鉛除去工程13において接液部表面層に偏析した鉛を除去し、ニッケル除去工程16においてニッケルが除去された内部の接液面にも保護膜が形成される。保護膜形成剤がベンゾトリアゾールのみを主成分とする場合には、保護膜は一層の保護膜(図12において、保護膜20a)により形成される。一方、保護膜形成剤がベンゾトリアゾール+有機酸を主成分とする場合には、保護膜は二層の保護膜(図12において、保護膜20a+保護膜20b)からなり、或いは両者が複合的に適宜な層を成す保護膜からなる。図12に示すように、保護膜が二層から成る場合の有機酸からなる保護膜20bはベンゾトリアゾールからなる保護膜20aの上に載る状態となり、この保護膜20はより強固なものとなって、ニッケルの溶出を抑制することができる。

【0064】

そこで、上記保護膜の存在及びその厚みをXPS(極表面複合分析装置)、FT-IR(フーリエ変換赤外分光分析装置)により確認した。以下に説明する。

試験1:銅合金、ニッケルめっき上における保護膜の存在確認

(1) 試験目的

従来より、いわゆる金属ニッケルの上には保護膜は形成されないとの常識であったが、これを検証する。

(2) 供試品

銅板(純度99.99%)と純ニッケル銅板(純度99.98%)の試験片をベンゾトリアゾール1wt%、処理温度50℃、処理時間5分にて浸漬して供試品とした。なお、前記試験片は、図12中の α 、 β の部分で、かつ、ベンゾトリアゾールによる保護膜20aを形成したものに相当する供試品として用意した。また、純ニッケル銅板の試験片は、後述する実施例データである表6のサンプルNo.25と同等である。

(3) 測定方法

使用機器として、極表面複合分析装置(XPS)VG Scientific ESCALAB250 パスエネルギー(分解能)100eVを用いた。真空チャンバ内に収容した供試品上の分析領域(約0.4mm)に、X線(A1モノクロ、15kV、100W)をその強さ(Binding Energy)を変えながら照射し、分析領域の表面から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度(kCPS)として検出することにより、分析領域表面の組織や化学結合状態を把持する。

【0065】

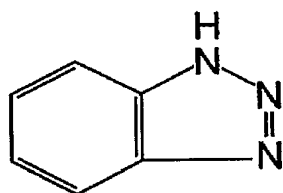
(4) 測定結果

ベンゾトリアゾールに浸漬処理した銅板について

図13に示すように、X線を徐々に強く照射すると「C 1s」のスペクトルを検出した。更にX線を強く照射すると、「C 1s」の検出領域よりもやや深い銅合金側にて「N 1s」のスペクトルを検出した。「C 1s」の検出により、ベンゾトリアゾールによる保護膜面を形成するベンゼン環のC(炭素)の存在が確認でき、「N 1s」の検出により、ベンゼン環を銅基合金に結びつける窒素化合物群の存在が確認できたことから、銅板の表面にベンゾトリアゾールの保護膜が形成されていることが確認された。ベンゾトリアゾールの構造を示す。

【0066】

【化1】



【0067】

ベンゾトリアゾールに浸漬処理した純ニッケル銅板について

図14に示すように、X線を徐々に強く照射すると、上記銅板と同様、「C 1 s」のスペクトルを検出した。更にX線を強く照射すると、「C 1 s」の検出領域よりもやや深い銅合金側にて「N 1 s」のスペクトルを検出した。このスペクトルの感度は上記銅板の各スペクトルよりも弱いものであることから、保護膜は銅板のそれよりもやや薄いものと推察されるが、銅板と同様の位置（深さ）にて「C 1 s」及び「N 1 s」が検出されたことから、これまで金属ニッケルの上には保護膜は形成されないとされてきた常識を覆し、ニッケルの表面にベンゾトリアゾールによる保護膜が形成されていることが新たに確認された。

【0068】

試験2：銅合金、ニッケルめっき上における保護膜の存在確認

(1) 試験目的

金属ニッケル上への保護膜の形成について、保護膜形成剤を変えて検証する。また、銅合金とニッケルめっきの表面におけるそれぞれの保護膜の厚さを確認する。

(2) 供試品

銅合金(CAC406)上に電解ニッケルめっき(Ni厚: 2~3 μm)を施し、その一部のめっき面を研削して銅合金を露出させた試験片を、保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.5 wt% + ステアリン酸からなる処理液、処理温度50℃、処理時間5分にて浸漬して供試品とした。なお、試験片は図12のα、βの部分にベンゾトリアゾール及び有機酸による保護膜20を形成したものに相当する供試品として用意した。また、この試験片は後述する実施例データである表5のサンプルNo. 16と同等である。

(3) 測定方法

上記試験1の極表面複合分析装置(XPS)による。

【0069】

(4) 測定結果

銅合金表面について

図15に示すように、X線をその強さを変えながら照射すると、上記ベンゾトリアゾールによる保護膜を形成した図13の試験片と同様の位置（深さ）にて、「C 1 s」が検出された。このことから、銅合金の表面にC（炭素）が存在することが確認されるが、更にX線を強く照射しても図13の試験片にみられるような「N 1 s」のスペクトルが検出されなかったことから、この測定では銅合金表面におけるベンゾトリアゾールの存在が確認できなかった。銅合金表面には、ベンゾトリアゾールによる保護膜が形成されることが図13の試験片で確認されているにも係わらず、本試験では検出されなかったことから、上記「C 1 s」のスペクトルはステアリン酸によるものと推察され、このステアリン酸の保護膜が厚いため、「C 1 s」の検出領域よりも深い銅合金側に存在するベンゾトリアゾールの「N 1 s」のスペクトルを検出できなかったものと考えられる。

ステアリン酸の化学式: $C_{17}H_{35}COOH$

【0070】

ニッケル表面について

図16に示すように、X線をその強さを変えながら照射すると、上記ベンゾトリアゾールによる保護膜を形成した図14の試験片と同様の位置（深さ）にて、「C 1 s」及び

「N 1 s」が検出された。このことから、金属ニッケルの上にベンゾトリアゾールの保護膜が形成されていることが改めて確認された。ここで、「C 1 s」のスペクトル感度に注目してみると、「C 1 s」の感度が図 14 の試験片に比べてかなり高い値が検出されている。従って、ニッケル表面にはベンゾトリアゾールによる保護膜に加え、ステアリン酸による保護膜が存在しているものと推察される。更に X 線を強く照射すると、「N 1 s」の検出領域よりもやや深い銅合金側にて「Ni 2 p 3」のスペクトルを検出した。これにより、ニッケル表面に存在するベンゾトリアゾールやステアリン酸による保護膜の厚みは、銅合金表面に存在するベンゾトリアゾールやステアリン酸による保護膜の厚みよりもやや薄いことが確認された。

【0071】

次に、ベンゾトリアゾールによる保護膜の上にステアリン酸による保護膜が形成されていると推察される点について、赤外線分光分析によりその存在を確認した。

試験 3：銅合金、ニッケルめっき上における保護膜の存在確認

(1) 試験目的

ベンゾトリアゾールによる保護膜の上にステアリン酸による保護膜が存在する点を検証する。

(2) 供試品

上記ベンゾトリアゾール 0.5 wt % + ステアリン酸に浸漬した試験片と同じである。

(3) 測定方法

使用機器として、フーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR) ニコレー Nexus670、分解能： 4 cm^{-1} 、積算回数：64 回で行った。真空チャンバ内に収容した供試品上の分析領域に、赤外線 (レーザー光) をその波数 (Wavenumbers) を変えながら照射し、分析領域に存在する分子が振動エネルギーに相当する赤外線を吸収する性質を利用し、各元素特有の赤外吸収スペクトル (Absorbance) (赤外吸収波数) を検出することにより、分析領域表面の定性分析を行う。

【0072】

(4) 測定結果

保護膜形成剤の分析結果について

図 17 (a) に示すように、「ア」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、ベンゾトリアゾールの吸収スペクトルと略一致しており、保護膜形成剤中にベンゾトリアゾールが存在することを示すものである。また、「イ」「ウ」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、ステアリン酸エステル単体の吸収スペクトルと一致しており、保護膜形成剤中にステアリン酸が存在することを示している。

【0073】

ニッケル表面の分析結果について

図 17 (b) に示すように、「イ」「ウ」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、上記保護膜形成剤の吸収スペクトルのピーク波形と略一致していることから、ニッケル表面にステアリン酸の保護膜が形成されていることを示している。ここで、「イ」付近における吸収スペクトルのピーク波形は、オレイン酸単体の吸収スペクトルのピーク波形が重なったものであることから、ニッケル表面にはオレイン酸の保護膜も形成されていることが判明した。なお、ベンゾトリアゾールの吸収スペクトルは、「ア」の付近に見られるが、そのスペクトルの強さは弱いものとなっている。

【0074】

銅合金表面の分析結果について

図 17 (c) に示すように、「ウ」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、上記保護膜形成剤の吸収スペクトルのピーク波形と略一致していることから、銅合金表面にステアリン酸の保護膜が形成されていることを示している。なお、図 17 (b) のニッケル表面「イ」に見られるようなオレイン酸に相当する吸収スペクトルは検出されなかった。なお、ベンゾトリアゾールの吸収スペクトルは明確には表われないが、上述のように、ベンゾトリアゾールによる保護膜は存在している。

【0075】

図10に示すように、保護膜形成工程18を経た後、乾燥工程19にて乾燥する。この乾燥工程19により、保護膜形成剤に含まれる水分が蒸発し、ベンゾトリアゾールや有機酸による保護膜が銅合金やニッケルめっき層の表面に固着する。すべての工程を通過した容器7は、組立工程に運ばれ、容器7より接液器材1（本例では、バルブ部品）を取り出し、組立・検査を行う。

【0076】

また、本例では環境問題、廃液処理コストにも配慮している。上述したように、本例の脱脂工程10ではアルカリ洗剤を用いており、本例の鉛除去工程13とニッケル除去工程16では硝酸（濃度0.5wt%～7wt%）と塩酸（濃度0.05wt%～0.7wt%）からなる混酸を用いており、図10に示すように、脱脂工程10で汚れたアルカリ洗剤と、鉛除去工程13及びニッケル除去工程16で重金属を含んだ混酸溶液を共に反応させて中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができるからである。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。さらに、同図に示すように、脱脂工程10後の水洗工程11から排出される希薄なアルカリ性廃液と、鉛除去工程13後の水洗工程14及びニッケル除去工程16後の水洗工程17から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

【0077】

上述したニッケル浸出源特定試験から、供試品の給水器具（混合栓）において、口元をニッケル浸出源とするものが約7割を占めることが判明した。そこで、給水器具の口元からのニッケル浸出源が、めっき領域における金属ニッケルからの直接浸出によるものか、或いは異種金属間電位差腐食によるものか、更に追求すべく試験片による浸出試験を行った。以下に、試験結果を説明する。

(1) 試験目的

給水器具の口元からのニッケル浸出源が、めっき領域における金属ニッケルからの直接浸出によるものか、或いは異種金属間電位差腐食によるものかを検証する。

(2) 供試品

試験片X：地金材料がCAC406の板部材の全面にニッケルめっきを施したもの

電解ニッケルめっき（めっき厚2～3μm）を施したものを試験片X1、無電解ニッケルめっき（めっき厚約10μm）を施したものを試験片X2とした。なお、無電解めっきの方が電解めっきよりもニッケルの密着性が良い。

試験片Z：純ニッケル鋼（純度99.98%）の板部材

なお、上記試験片は、後述する実施例データである表4のサンプルNo.3、No.10、表6のサンプルNo.21である。いずれの供試品も接液面積が一定となるよう、図18(a)に示すように、表裏両面に対し、4つの辺部をマスキングして矩形の接液領域を形成した。なお、このように辺部をマスキングすることにより、めっきを施した試験片の辺部におけるニッケルめっき厚さやめっき状態が不均一になる部分を排除することができる。また、市販品の給水器具を供試品とする浸出試験では、各供試品における鋳物の状況やめっきの施工状況により、個々の製品間の誤差、測定誤差が生じ易いが、評価面を一定にできる試験片を用いる浸出試験により、これらの誤差を極力排除し、正確なニッケル浸出源の特定を行うことができる。各試験片は2枚用い、総接液面積が約5000mm²となるように設定した。この値は、上記の混合栓における各口元（図11中の領域A1～A3）の総接液面積約3000mm²を上回る値としている。

(3) 試験方法

JIS S3200-7部品試験に基づき、試験片を浸出液に16時間浸漬（コンディショニングなし）後、浸出液をICP（誘導結合プラズマ発光分析法）にて分析した。浸出液の量は約160mlとしており、上記の混合栓内容量（約155ml）に準じている。

。

【0078】

(4) 試験結果

図19にニッケル浸出試験結果をグラフ化して示す。給水器具の口元からのニッケル浸出源は、試験の結果からニッケルめっきから直接浸出する金属ニッケルと、異種金属間電位差腐食によるものであり、後者の浸出量による割合が大きいことが判明した。

【0079】

ここで、JIS S3200-7(2000年改正版)の規定について説明する。

この規定は、給水栓等のバルブや管及び継手等の水道用器具に対する浸出性能の試験方法及び分析結果の補正について規定している。この浸出試験は、供試品となる水道用器具の内部にあらかじめ規定成分に調整された浸出液を満たして密封し、16時間放置した後の浸出液を試料液として、この試料液中の成分を分析するものである。

【0080】

浸出試験の対象となる水道用器具は、浸出液を満たす前にその内部を水道水並びにJIS SK0050に規定の水により洗浄したり、更に必要に応じてコンディショニング(浸出液による洗浄・放置を繰り返す処理)を行う前処理が施される。これらの前処理は、浸出試験の対象となる水道用器具の種類、具体的には末端給水用具(例えば、水栓)、給水管、配管途中に設置される給水用具(例えば、バルブ)毎に規定されている。この前処理のうち、コンディショニングは、これを実施しなくても上記試料液が基準を満たすことが明らかな場合は省略が認められている。本実施例においては、コンディショニングは省略しており、本規定に基づき、水で3回洗浄処理を施したバルブ等を用いて試料液の分析を行った。

【0081】

また、試料液の分析結果(各成分の浸出量)は、本規定に基づき、上記給水用具別に補正計算して評価を行っている。末端給水器具である温水混合水栓において、評価対象器具における飲料水が接触する部分の内容積が1リットル以下の器具は、実際の浸出量を1リットルで除すと共に、評価対象器具における飲用に供する水の接触容積(本実施例における水栓では155ml)を乗じて補正值としている。配管途中に設置される給水用具であるバルブは、本規定に基づき、実際の浸出量を25で除して補正值としている。

【実施例1】

【0082】

次に、本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用した実施例を比較例と共に詳述する。

○ 供試品：板状試験片X

地金材料がCAC406の板部材にニッケルめっきを施工したものをを用いた。めっき方法は3種類あり、電解ニッケルめっき(めっき厚 $2\sim 3\mu\text{m}$)、電解ニッケルクロムめっき(めっき厚 $\text{Ni } 10\mu\text{m}$ 、 $\text{Cr } 0.1\mu\text{m}$)、無電解ニッケルめっき(めっき厚約 $10\mu\text{m}$)を施した試験片を用意した。各試験片における接液面の形成方法、及び試験方法は、上述した「口元からのニッケル浸出源特定試験」と同じである。試験結果を表4(試験片X(全面めっき施工品：接液面積約 5000mm^2))に示すと共にグラフ化したものを図20に示す。

【0083】

【表4】

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni 浸出量 mg/l			Pb 浸出量 mg/l		
			実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)	実測値 (b)	配管途中補正值 (b)/25	末端補正值 (b)*(160/1000)
本発明	1	電解ニッケルめっき Ni : 2~3 μ m 表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸]	0.005	0.0002	0.0007	0.001	0.0001	0.0002
	2	電解ニッケルクロムめっき Ni : 10 μ m, Cr : 0.1 μ m 表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸]	0.001	0.0000	0.0001	0.009	0.0003	0.0014
	3	電解ニッケルめっき Ni : 2~3 μ m 表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : リン酸 (0.9wt%) 保護膜形成 : リン酸 (0.9wt%) 100°C/10分乾燥 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸] 表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : リン酸 (0.9wt%) 表面処理 : [雑酸 (200g/L) + 過酸化水素水 (20g/L)]	0.399	0.0160	0.0638	0.010	0.0004	0.0016
	4		0.118	0.0047	0.0189	0.004	0.0002	0.0006
	5		0.501	0.0201	0.0802	0.007	0.0003	0.0011
	6		0.471	0.0188	0.0753	0.007	0.0003	0.0012
	7		0.069	0.0027	0.0110	0.008	0.0003	0.0013
	8		0.099	0.0039	0.0158	0.012	0.0005	0.0019
	9		0.773	0.0309	0.1237	0.092	0.0037	0.0147
	10	無電解ニッケルめっき Ni : 10 μ m リン酸 (0.9wt%) 表面処理 : [雑酸 (200g/L) + 過酸化水素水 (20g/L)]	0.271	0.0108	0.0433	0.020	0.0008	0.0032

BTA : ペンゾトリアゾール

【0084】

本発明における酸洗浄処理及び保護膜を形成した供試品No. 1 及びNo. 2 のニッケル

浸出量は $0.0001 \sim 0.0007 \text{ mg/l}$ （末端の給水器具における補正值）であり、浸出基準 0.001 mg/l を満たすものであった。比較例におけるニッケル浸出量は、No.4やNo.9のように表面処理（酸洗浄処理）のみの処理、No.5～No.7のように保護膜（リン酸や、ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸からなる保護膜）のみを形成した処理では、浸出基準を満たすことができず、No.8のように表面処理とリン酸による保護膜形成処理を組み合わせた処理でも同様であった。とりわけ、No.5、No.6のようにリン酸の保護膜を用いたものや、No.9の処理では、かえってNiの浸出量が増えている。

【0085】

鉛浸出量は、供試品が合金表面に鉛が偏析しにくい試験片であるため、比較例に属する供試品でも浸出基準 0.01 mg/l を満たすものであったが（供試品No.9を除く）、本発明の処理を行っても鉛浸出量を引き続き抑制することができ、No.1の供試品においては、鉛浸出量を更に低減することができる。なお、No.5～No.7のように、保護膜を形成しても鉛の浸出量は大幅な低減には至っていないことから、鉛の上には保護膜は載らないと推察される。さらに、No.9の供試品では、かえって鉛の浸出量が増えている。

【実施例2】

【0086】

供試品：板状試験片Y

地金材料がCAC406の板部材に電解ニッケルめっき（めっき厚 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ）を施工し、上述した表4と同様のマスキングを行った上で、図18（b）に示すように、幅aにわたってめっきを除去し、この除去部位において地金材料が接液するようにした試験片を用意した。各試験片は2枚用意し、総接液面積（約 5000 mm^2 ）占めるめっき面の割合が約半分（約 2500 mm^2 ）となるように設定した。試験方法は、上述した「口元からのニッケル浸出源特定試験」と同じである。試験結果を表5（試験片Y（部分めっき施工品：めっき接液面積約 2500 mm^2 ））に示すと共にグラフ化したものを図21に示す。

【0087】

【表 5】

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni 浸出量 mg/l			Pb 浸出量 mg/l		
			実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)	実測値 (b)	配管途中補正值 (b)/25	末端補正值 (b)*(160/1000)
本発明	電解ニッケルめっき Ni: 2~3 μ m	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸]	0.003	0.0001	0.0005	0.023	0.001	0.004
			0.005	0.0002	0.0008	0.011	0.000	0.002
			0.006	0.0002	0.0010	0.053	0.002	0.008
			0.118	0.0047	0.0189	0.161	0.006	0.026
			0.236	0.0094	0.0378	0.072	0.003	0.012
比較例	電解ニッケルめっき Ni: 2~3 μ m	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸]	0.035	0.0014	0.0056	0.103	0.004	0.016
			0.097	0.0039	0.0155	0.078	0.003	0.012
			0.291	0.0116	0.0466	0.148	0.006	0.024
			0.118	0.0047	0.0189	0.161	0.006	0.026
			0.236	0.0094	0.0378	0.072	0.003	0.012

【0088】

本発明における酸洗浄処理及び保護膜を形成した供試品 No. 11 ~ No. 13 のニッケ

出証特 2005-3033569

ル浸出量は $0.0005 \sim 0.0010 \text{ mg/l}$ （末端の給水器具における補正值）であり、浸出基準 0.001 mg/l を満たすものであった。比較例におけるニッケル浸出量は、No.15やNo.18のように表面処理（酸洗浄処理）のみの処理、No.16、No.17のように保護膜（ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸からなる保護膜）のみを形成した処理では、浸出基準を満たすことができなかった。

【0089】

鉛浸出量は、供試品を地金が接液する試験片としたことから、比較例に属する供試品では浸出基準 0.007 mg/l を満たすものはなかったが、本発明の処理を行うことにより、上記基準を満たすことが確認された。

【実施例3】

【0090】

供試品：板状試験片Z

純ニッケル鋼（純度99.98%）の板部材を用いた。各試験片における接液面の形成方法、及び試験方法は、上述した「口元からのニッケル浸出源特定試験」と同じである。試験結果を表6（試験片Z（純ニッケル鋼：接液面積約 5000 mm^2 ））に示す。

【0091】

【表6】

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni浸出量mg/l		
			実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)
比較例	純ニッケル鋼 (純度99.8%)	リファレンス (未処理)	0.029	0.0012	0.0046
		表面処理 : 混酸 [硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)]	0.365	0.0146	0.0584
		保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + ステアリン酸]	0.028	0.0011	0.0045
		保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + ステアリン酸]	0.035	0.0014	0.0056
		保護膜形成 : BTA(1wt%)	0.021	0.0008	0.0034
		表面処理 : 混酸 [硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + ステアリン酸]	0.010	0.0004	0.0016
26					

【0092】

ニッケル浸出量は、No. 22のように表面処理（酸洗浄処理）のみの処理、No. 23～No. 25のように保護膜（ベンゾトリアゾールのみや、ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸からなる保護膜）のみを形成した処理では、浸出基準0.007mg/lを満たすことができず、No. 26のように表面処理とベンゾトリアゾール＋ステアリン酸からなる保護膜形成処理を組み合わせた処理でも同様であった。なお、No. 22の表面処理（酸洗浄処理）を施した試験片のニッケル浸出量が、No. 21の表面未処理（リファレンス）試験片のそれよりも上回っているのは、ニッケル（いわゆる金属ニッケル）が酸により溶かし出されたというよりも、ニッケルの表面が酸により活性化されて、ニッケルが水分子と結び付き易くなったことが要因である。

【0093】

上記した表4、表5の供試品No. 4やNo. 15のような混酸処理のみで、末端器具のニッケル浸出基準を満たすよう、混酸の濃度を濃くしたり、他の酸成分を添加することも

考えられるが、このような処理液に実際の水栓を浸漬してしまうと、内表面のニッケルはもとより、外表面のめっきまで剥れてしまうものとなる。本発明の処理によれば、浸漬処理という生産性のよい処理方法を用いつつ、外表面のめっきには影響を与えることなく、内表面のニッケルや鉛の溶出を所定の浸出基準を満たすレベルまで抑制することができる。

【実施例 4】

【0094】

次に、ボール弁である実製品に対し、本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用した実施例を比較例と共に詳述する。

10Kボール弁（C3771製）呼び径1/2B、内容積25ml、接液面積はバルブボデーの内面やボール弁体の表面等、接液する全ての内表面積として3440mm²であるものを供試品とした。ニッケルクロムめっき処理後、ニッケル除去工程として酸洗浄処理を行う。酸洗浄の処理条件は、硝酸4wt%＋塩酸0.4wt%、処理温度25℃、処理時間10分、供試品全体を浸漬処理し、ニッケルと共に鉛も除去する。酸洗浄処理後、保護膜形成工程にて、供試品の内面全面に保護膜を形成する。処理条件は、ベンゾトリアゾール0.5wt%＋ステアリン酸、処理温度50℃、処理時間5分、供試品全体を浸漬処理する。浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水器具として、コンディショニングを行わず、浸出試験を実施した。測定結果を表7（ボールバルブ）に示す。

【0095】

【表 7】

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni 浸出量 mg/l		Pb 浸出量 mg/l	
			実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	実測値 (b)	配管途中補正值 (b)/25
本発明	電解ニッケルクロムめっき	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸]	0.201	0.008	0.001	0.000
			0.067	0.003	0.055	0.002
			0.012	0.000	0.025	0.001
比較例	電解ニッケルクロムめっき	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (1wt%) + ステアリン酸] リファレンス (未処理)	0.400	0.016	0.150	0.006

【0096】

ニッケル浸出量は、酸洗浄処理も保護膜も形成しない供試品 No. 30（従来技術：未処理品）では、 0.016 mg/l （補正值）であるのに対し、酸洗浄処理及び保護膜を形成した供試品 No. 27～No. 29 のニッケル浸出量は $0.000 \sim 0.008 \text{ mg/l}$ （補正值）であり、浸出基準 0.01 mg/l を満たすものであった。

【0097】

鉛浸出量は、酸洗浄処理も保護膜も形成しない供試品 No. 30（従来技術：未処理品）でも 0.006 mg/l （補正值）であり、浸出基準 0.01 mg/l を満たすものであったが、酸洗浄処理及び保護膜を形成した供試品 No. 27～No. 29 の鉛浸出量は 0

．000～0.001mg/l（補正值）であり、更に鉛の浸出量を低減することができた。

【実施例 5】

【0098】

次に、水栓である実製品に対し、本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用した実施例を比較例と共に詳述する。

上記した市販シングルレバー混合栓（図11参照：CAC406製）、内容積155ml、接液面積はニッケルめっきが回り込んだ部位（図11において、領域A1～A3）の内表面積として約3000mm²であるものを供試品とした。ニッケルめっき処理後、ニッケル除去工程として酸洗浄処理を行う。酸洗浄の処理条件は、硝酸4wt%＋塩酸0.4wt%、処理温度25℃、処理時間10分、供試品全体を浸漬処理し、ニッケルと共に鉛も除去する。酸洗浄処理後、保護膜形成工程にて、供試品の内面全面に保護膜を形成する。処理条件は、ベンゾトリアゾール0.5wt%＋ステアリン酸、処理温度50℃、処理時間5分、供試品全体を浸漬処理する。

浸出量は、JIS 3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、末端の給水器具として、コンディショニングを行わず、浸出試験を実施した。測定結果を表8（シングルレバー混合水栓）に示す。

【0099】

【表 8】

	供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni 浸出量 mg/l		Pb 浸出量 mg/l	
				実測値 (a)	末端補正值 (a) * (155/1000)	実測値 (b)	末端補正值 (b) * (155/1000)
本発明	31	電解ニッケルクロムめっき	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ステアリン酸]	0.006	0.0009	0.019	0.0029
比較例	32	電解ニッケルクロムめっき	リファレンス (未処理)	0.065	0.0101	0.225	0.0349

【0100】

ニッケル浸出量は、酸洗浄処理も保護膜も形成しない供試品 No. 32 (従来技術: 未処理品) では 0.0104 mg/l (補正值) であるのに対し、酸洗浄処理及び保護膜を形成した供試品 No. 31 のニッケル浸出量は 0.0010 mg/l (補正值) であり、浸出基準 0.001 mg/l を満たすものであった。

【0101】

鉛浸出量は、酸洗浄処理も保護膜も形成しない供試品 No. 32 (従来技術: 未処理品) では 0.0360 mg/l (補正值) であるのに対し、酸洗浄処理及び保護膜を形成した供試品 No. 31 の鉛浸出量は 0.003 mg/l (補正值) であり、浸出基準 0.0

0.7 mg/l を満たすものであった。従って、本発明のニッケル溶出防止方法によれば、ニッケル浸出基準を満たすことが確認された。

上述した実施例 1 乃至 5 の試験結果からも明らかであるように、酸洗浄処理の洗浄液による相乗的機能により、保護膜形成工程で保護膜を形成した供試品では優れたニッケル溶出防止効果を示した。

【0102】

また、C 3 7 7 1 には脱亜鉛腐食を起こす欠点があるため、本願出願人が開発した銅基合金（特開平 7 - 2 0 7 3 8 7 号）を用いることで、耐脱鉛及び耐脱亜鉛特性を有する接液器材を提供することができる。この銅基合金は、Cu 59.0~62.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~2.0%、Ni 0.05~0.30% を含有し、残りが Zn と不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、又は、Cu 59.0~62.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~2.0%、Ni 0.05~0.30%、Ti 0.02~0.15% を含有し、残りが Zn と不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金である。

【0103】

更に、本願出願人が開発した銅基合金（特開平 1 0 - 3 1 7 0 7 8 号）を用いれば、上記特性の他、熱間加工性及び耐応力腐食割れ特性を有する接液器材を提供することができる。この銅基合金の特徴は、Cu 58.0~63.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~3.0%、Ni 0.05~0.30% を含有し、残部が Zn と不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であり、又は、Cu 58.0~63.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~3.0%、Ni 0.05~0.30%、Ti 0.02~0.15% を含有し、残部が Zn と不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であることを特徴とする銅基合金であり、また、上記銅基合金で P と Sn の組成比を $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - Sn(\%)$ となるように配分した銅基合金である。

【0104】

更に、本願出願人が開発した銅基合金（特開 2 0 0 0 - 3 1 9 7 3 6 号）を用いれば、耐脱亜鉛性、切削加工性、熱間鍛造性等に優れた Pb レスの銅基合金を提供することができる。この銅基合金の特徴は、 α 相、 $\alpha + \beta$ 相又は $\alpha + \beta + \gamma$ 相からなるベース相より低融点の成分を含有した銅基合金において、ベース相と低融点成分を分散化させる成分を含有させて、軟質相（Bi）と硬質相（Se + Cu、Se + Zn、 γ 相）で均一分散させることにより切削加工性を向上させた銅基合金であり、熱間鍛造用黄銅の場合には、Cu 59.0~62.0%、Sn 0.5~1.5%、Bi 1.0~2.0%、Se 0.03~0.20%、Fe 0.05~0.20%、P 0.05~0.10% の成分範囲を含有し、切削加工用黄銅の場合には、Cu 61.0~63.0%、Sn 0.3~0.7%、Bi 1.5~2.5%、Se 0.03~0.20%、Fe 0.1~0.30%、P 0.05~0.10% の成分範囲を含有する鉛レス銅基合金である。

【0105】

更に、本願出願人が開発した銅基合金（特願 2 0 0 3 - 9 2 2 1 7 号）を用いれば、高温下での靱性の低下を改善して、機械的性質を更に CAC 4 0 6 に近づけた Pb レスの銅基合金を提供することができる。この銅基合金の特徴は、少なくとも、Sn : 2.8~5.0 重量%、Bi : 0.4~3.0 重量%、 $0 < Se \leq 0.35$ 重量% を含有することにより、所定の切削性、及び鋳物の健全性を確保しつつ、機械的性質を向上させたものであり、具体的には、Bi : 0.4~3.0 重量%、Se : $0 < Se \leq 0.35$ 重量%、Sn : 2.8~5.0 重量%、Zn : 5.0~10.0 重量%、Ni : 3.0 重量% 以下、P : 0.5 重量% 未満、Pb : 0.2 重量% 未満の成分

範囲を含有する鉛レス銅基合金である。

【0106】

上記の例に代表される鉛レス銅基合金を用いることで、鉛の溶出が極めて少ない銅基合金を提供することができる。この場合、図10に示すニッケル溶出防止方法の処理工程において、中和工程12、鉛除去工程13、水洗工程14を省略することができ、めっき工程15にてニッケルを含むめっきを施した後、ニッケル除去工程16、保護膜形成工程18を経ることによって、鉛・ニッケルの溶出を防止した銅合金製接液器材を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明のニッケル溶出防止方法を銅合金製の接液器材に適用して説明してきたが、その他の金属材料からなる接液器材等に適用することができ、脱ニッケル化は勿論、脱鉛化を目的とした溶出防止処理を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓（CAC406製）の断面図である。

【図2】図1に示す口元部位Aの部分拡大断面図である。

【図3】図2のB部拡大断面図である。

【図4】ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓（CAC406製）内面のEPMA（X線マイクロアナライザ）によるニッケル分布を示した写真である。

【図5】ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓（CAC406製）内面のEPMA（X線マイクロアナライザ）による鉛分布を示した写真である。

【図6】ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓（CAC406製）内面の電子顕微鏡写真である。

【図7】ニッケルめっき等の処理が施された接液器材内面の結晶粒界における鉛とニッケルの存在状況を示した説明図である。

【図8】（a）専用容器を示した斜視図であり、（b）鋳造後加工したバルブ部品を専用容器に配置した説明図であり、（c）鋳造後加工した複数の部品で構成されたバルブ（完成品）を専用容器に配置した説明図である。

【図9】（a）ワークにエアーポケットが生じない置き方を示した説明図であり、（b）ワークにエアーポケットが生じる置き方を示した説明図である。

【図10】本発明におけるニッケル溶出防止方法の処理工程の一例を示したフローチャートである。

【図11】供試品として用いた市販シングルレバー混合栓（CAC406製、内容量約155ml、ニッケルクロムめっき処理品）の断面図である。

【図12】本発明における保護膜形成処理を経た後の接液部表面層の状態を示した断面説明図である。

【図13】極表面複合分析装置（XPS）を用いて、分析領域の表面（銅板）から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度（kCPS）として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

【図14】極表面複合分析装置（XPS）を用いて、分析領域の表面（純ニッケル銅板）から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度（kCPS）として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

【図15】極表面複合分析装置（XPS）を用いて、分析領域の表面（銅合金）から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度（kCPS）として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

【図16】極表面複合分析装置（XPS）を用いて、分析領域の表面（ニッケル）から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度（kCPS）として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

【図 17】フーリエ変換赤外分光分析装置 (F T - I R) を用いて、分析領域表面の定性分析結果を示したグラフである。

【図 18】(a) 表裏両面に対し、4 つの辺部をマスキングして矩形の接液領域を形成した供試品であり、(b) 幅 a にわたってめっきを除去し、この除去部位において地金材料が接液するようにした供試品の斜視図である。

【図 19】ニッケル浸出試験結果を示したグラフである。

【図 20】表 4 の N i ・ P b 浸出試験結果を示したグラフである。

【図 21】表 5 の N i ・ P b 浸出試験結果を示したグラフである。

【図 22】従来技術による鉛溶出防止処理が施された接液器材内面の結晶粒界における状況を示した説明図である。

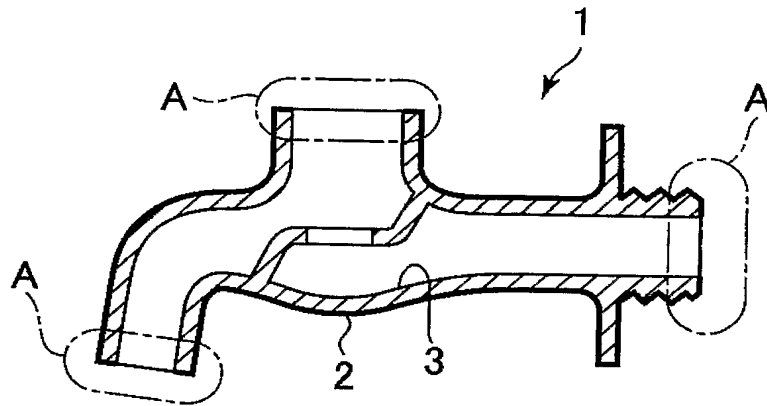
【符号の説明】

【0109】

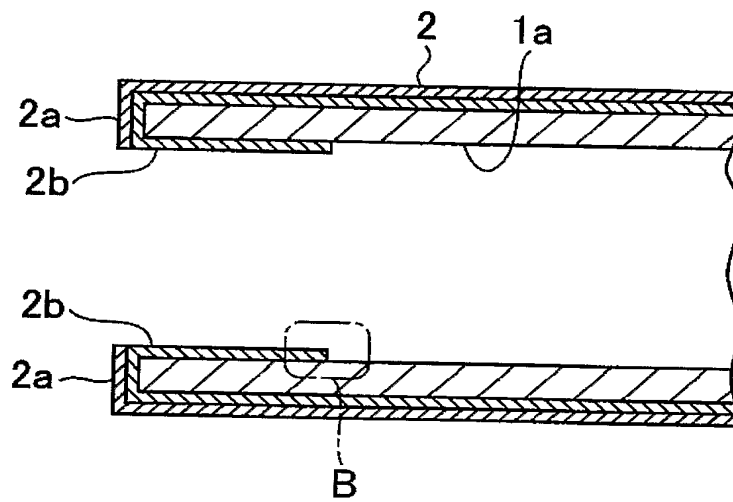
- 1 銅合金製接液器材
- 1 a 接液部位 (接液部、接液面)
- 2 めっき
- 2 a クロムめっき
- 2 b ニッケルめっき
- 2 c ピンホール
- 5 鉛
- 6 ニッケル塩
- 13 鉛除去工程
- 15 めっき工程
- 16 ニッケル除去工程
- 18 保護膜形成工程
- 20 保護膜
- 20 a 保護膜 (ベンゾトリアゾール)
- 20 b 保護膜 (有機酸)

【書類名】 図面

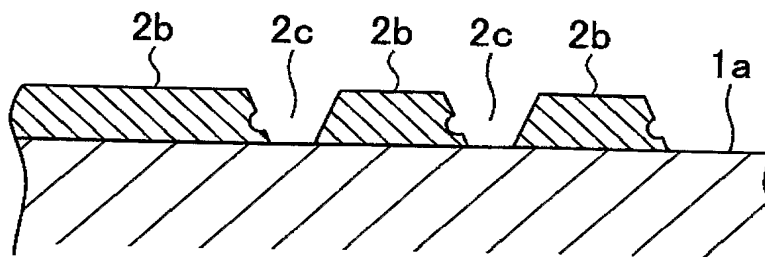
【図 1】



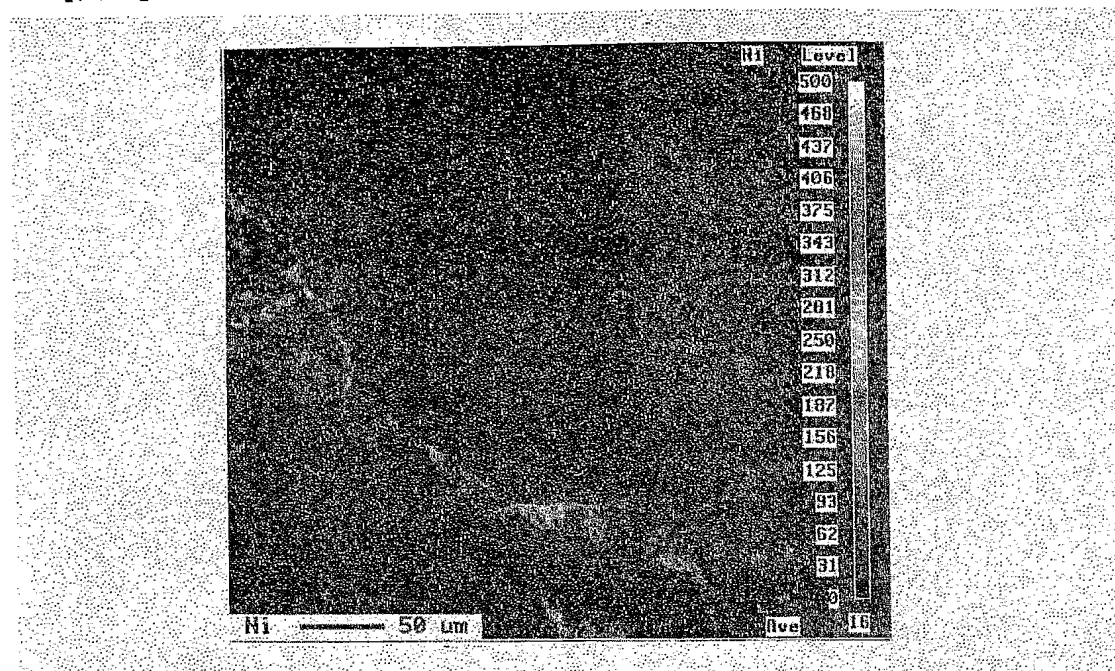
【図 2】



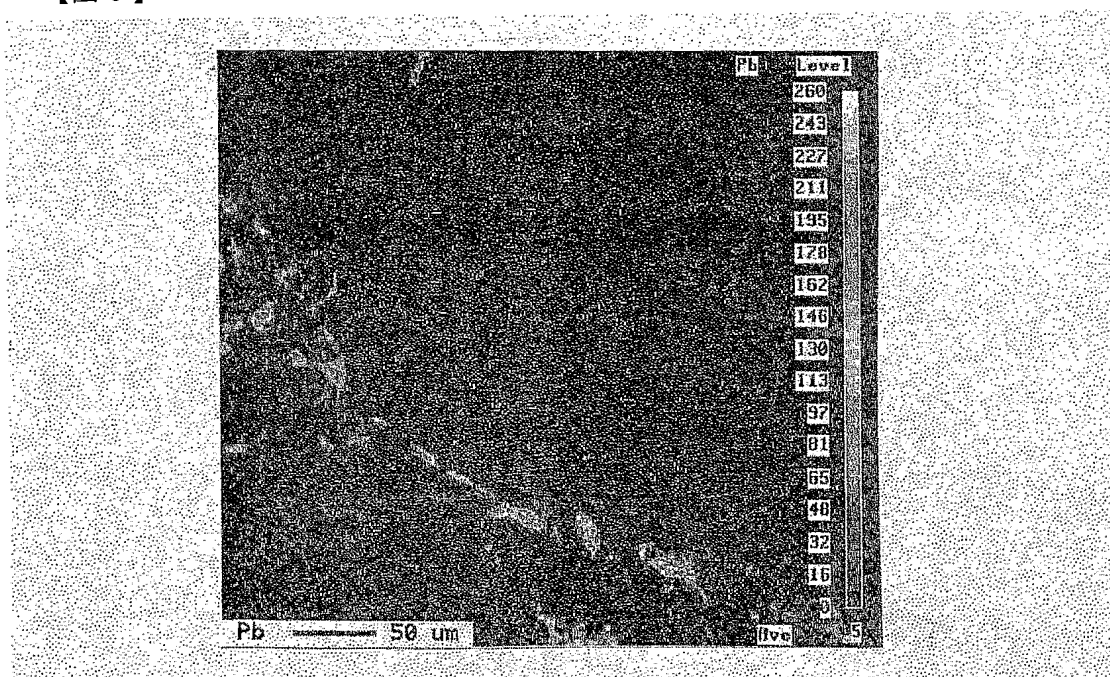
【図 3】



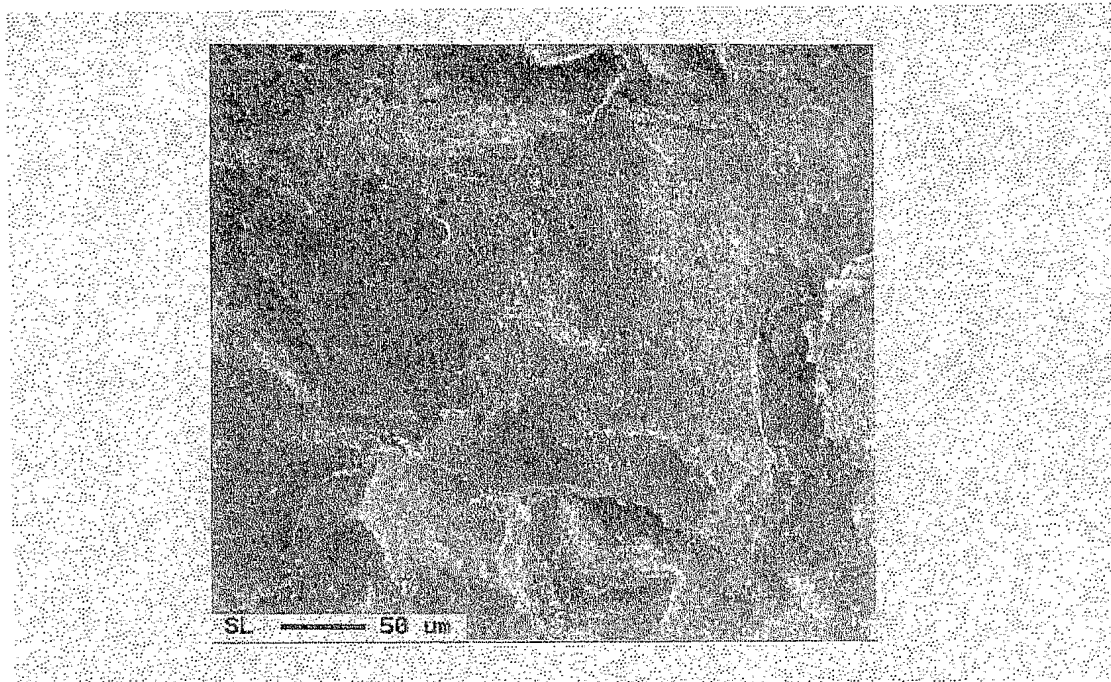
【図 4】



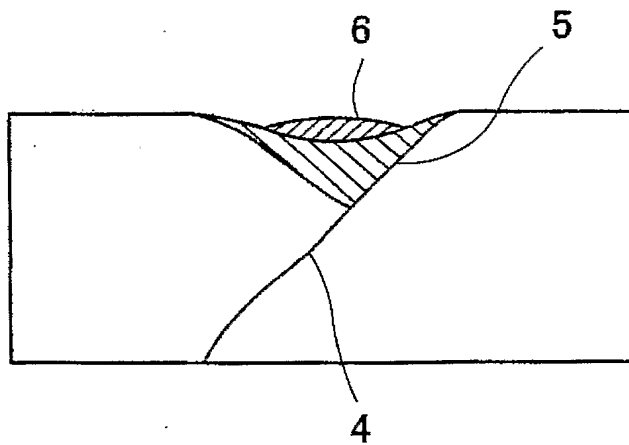
【図 5】



【図 6】

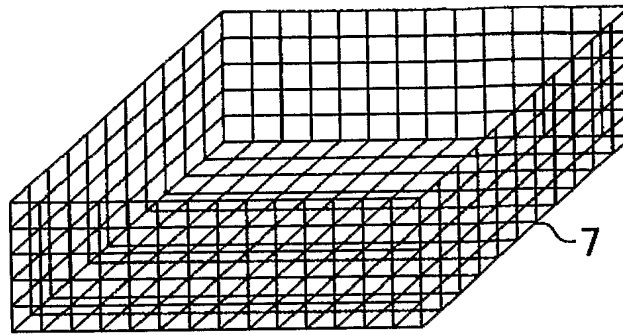


【図 7】

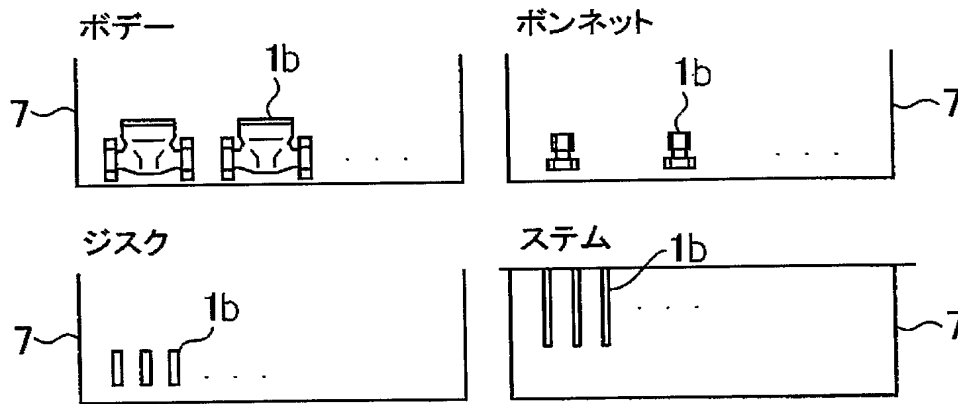


【図 8】

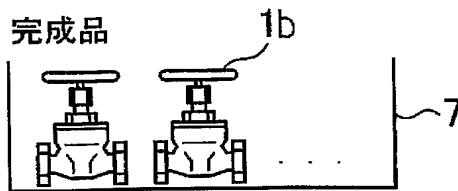
(a)



(b)



(c)

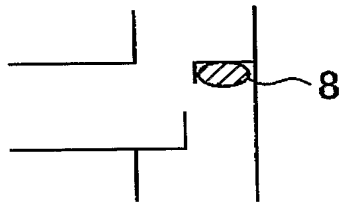


【図 9】

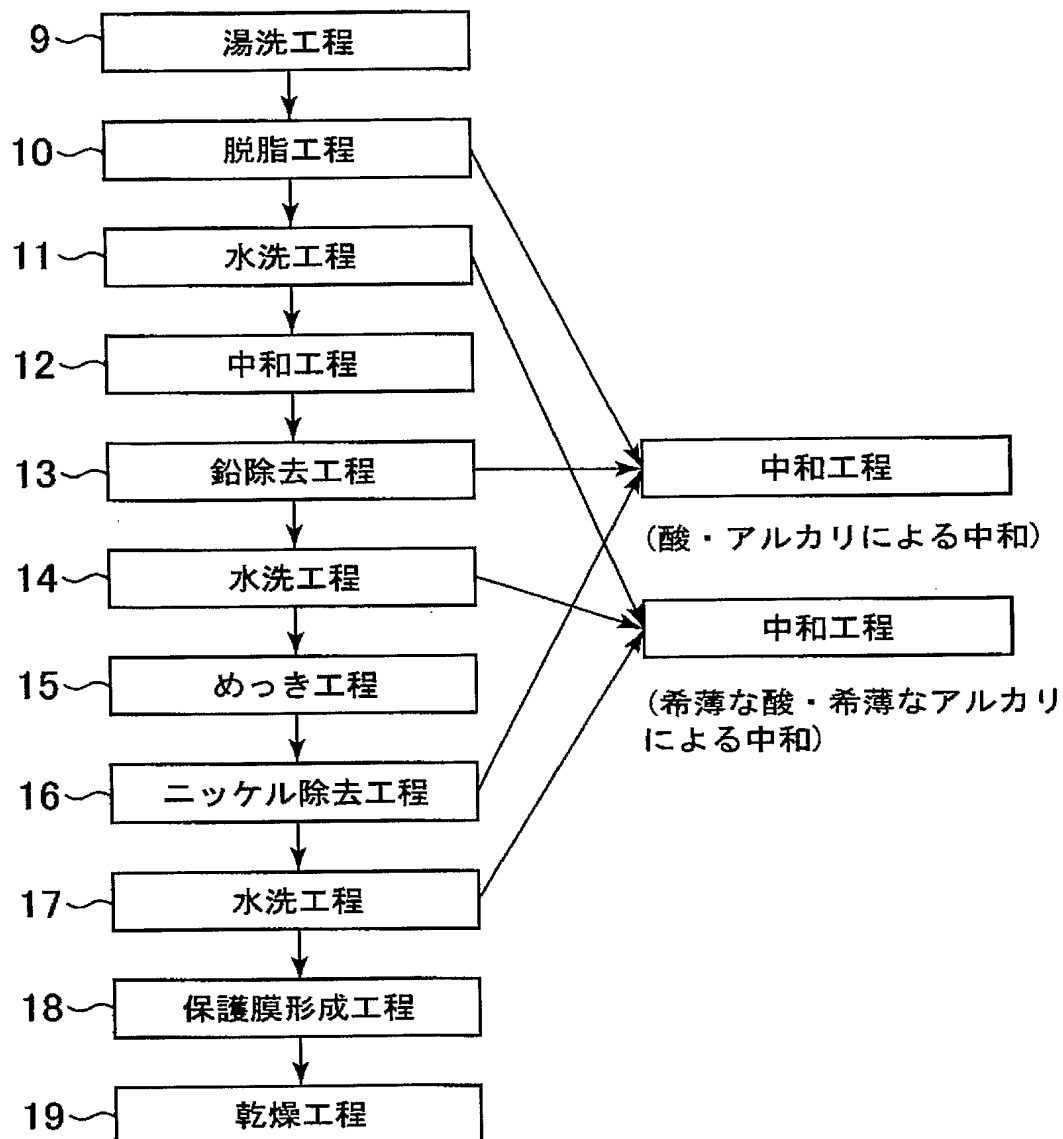
(a) エアーポケットのできない置き方



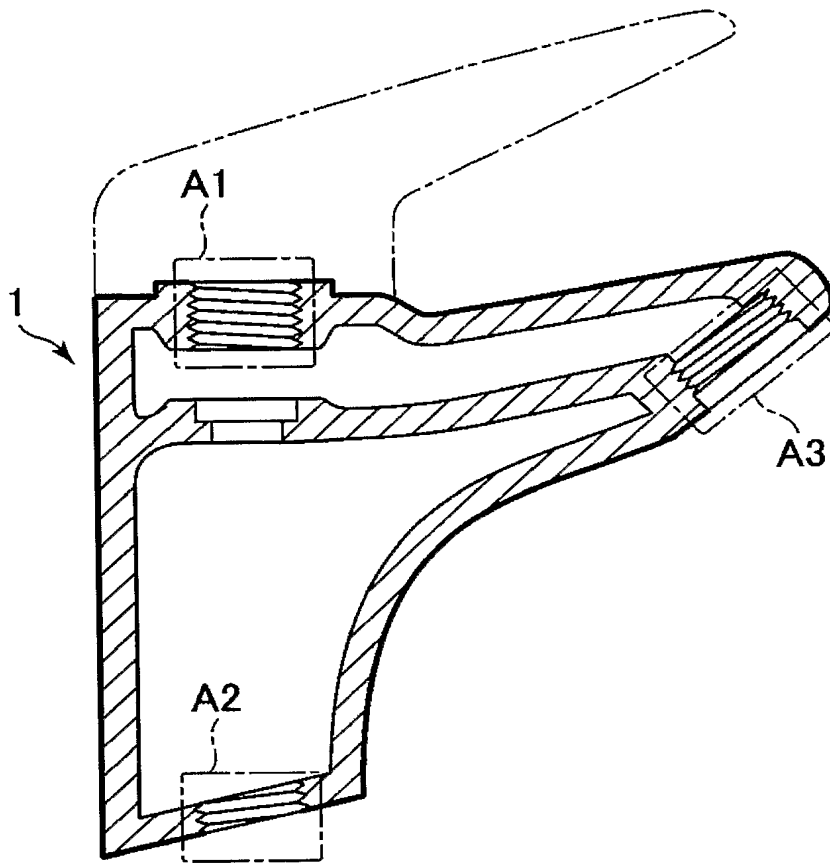
(b) エアーポケットのできる置き方



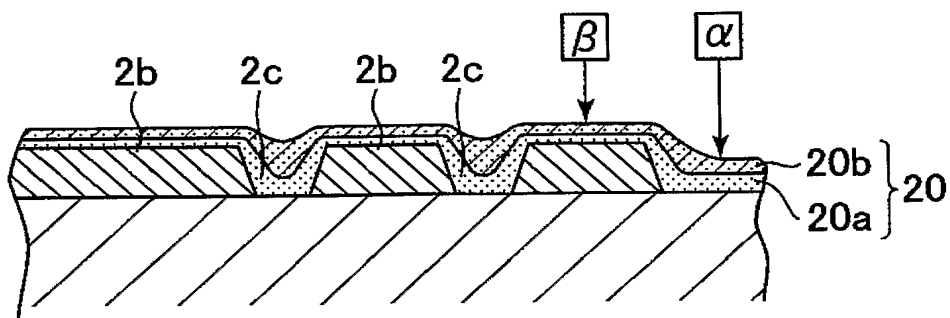
【図 10】



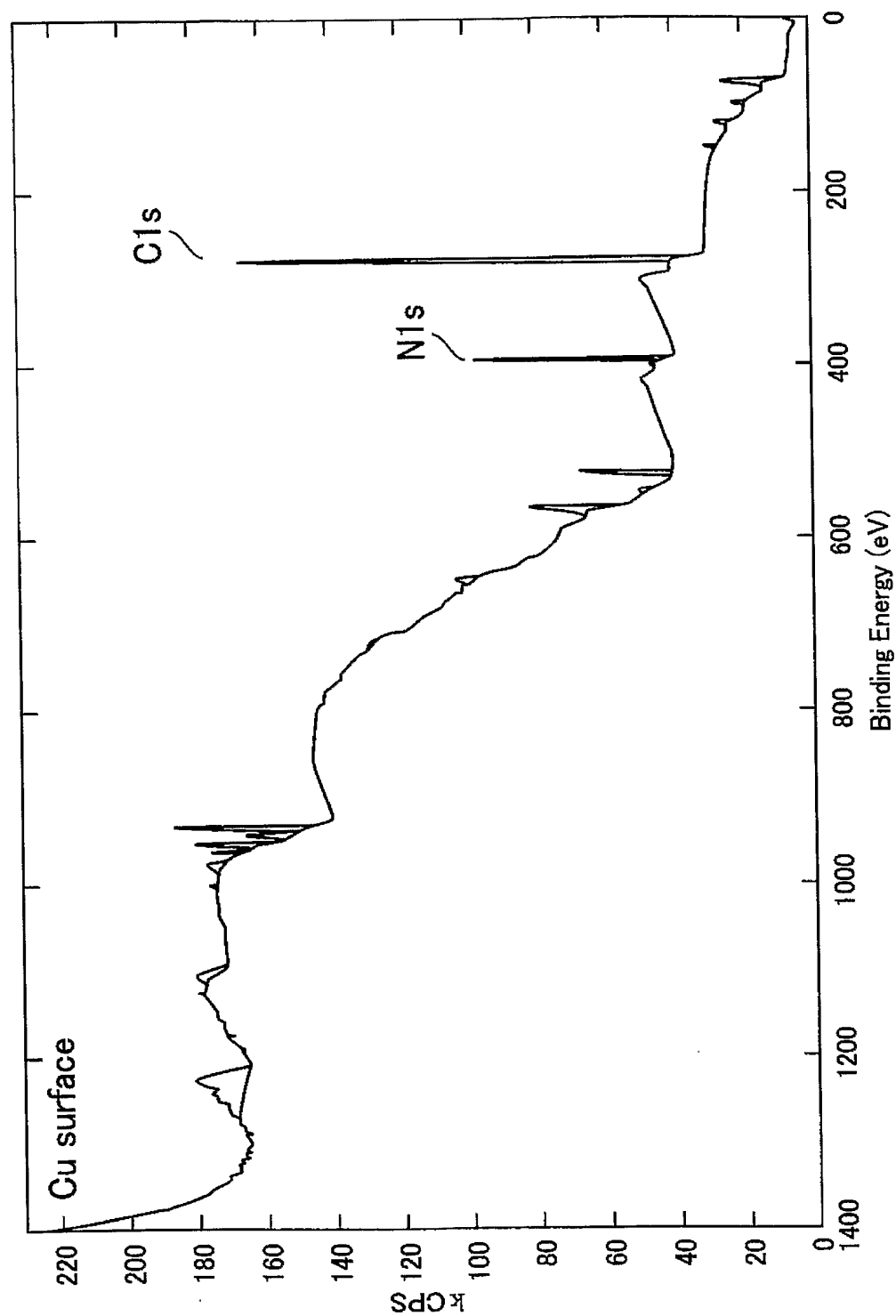
【図 11】



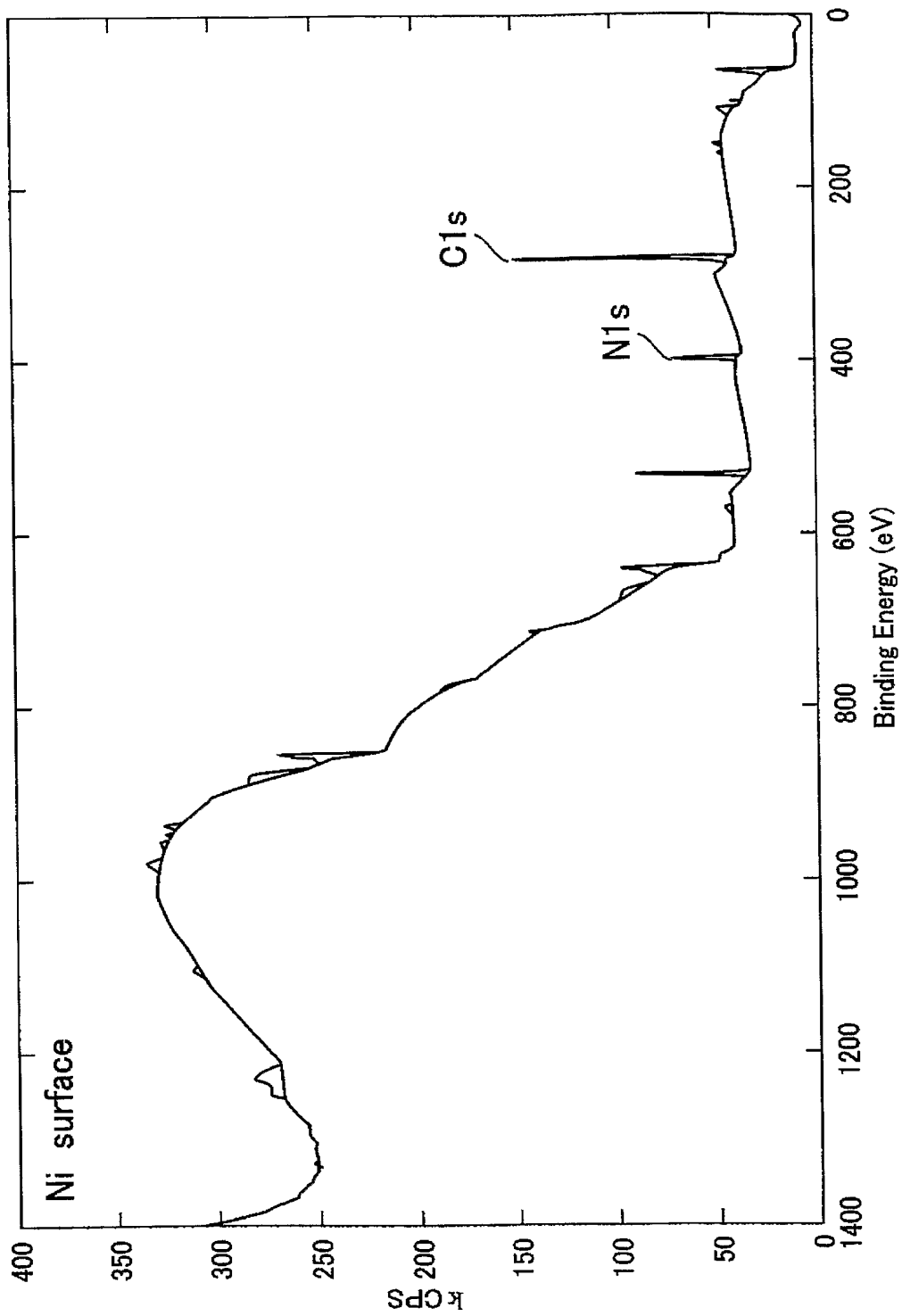
【図 12】



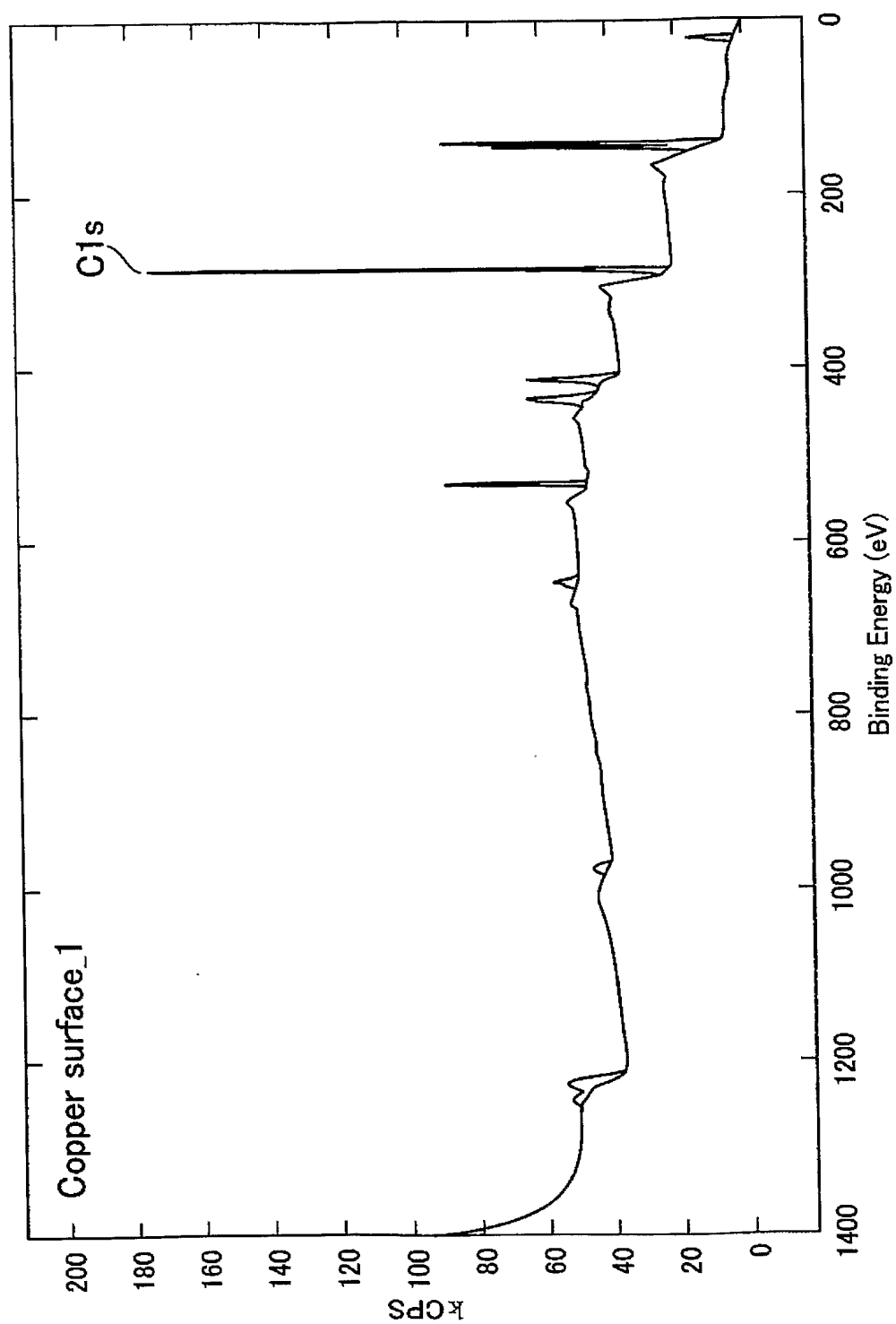
【図 13】



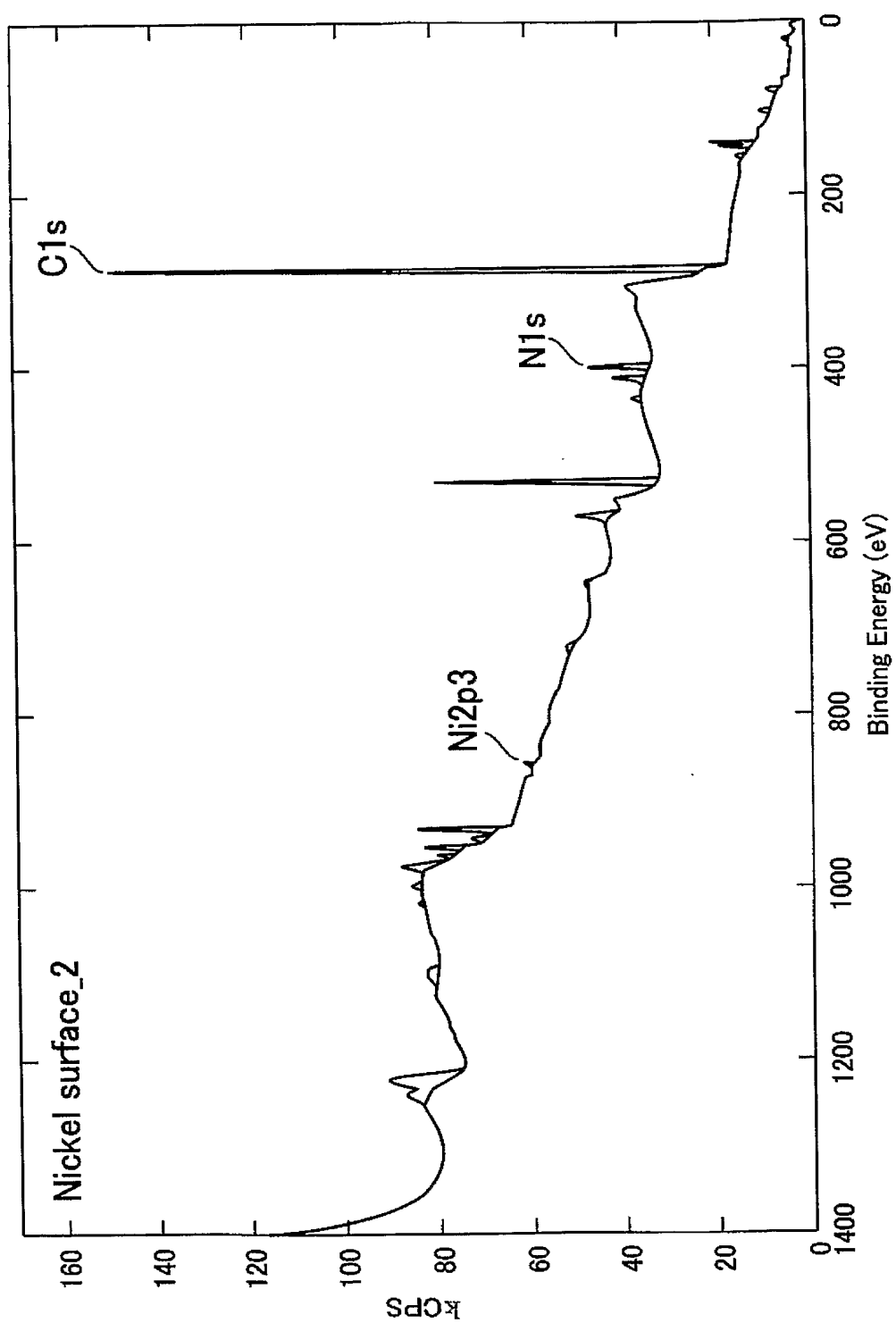
【図 14】



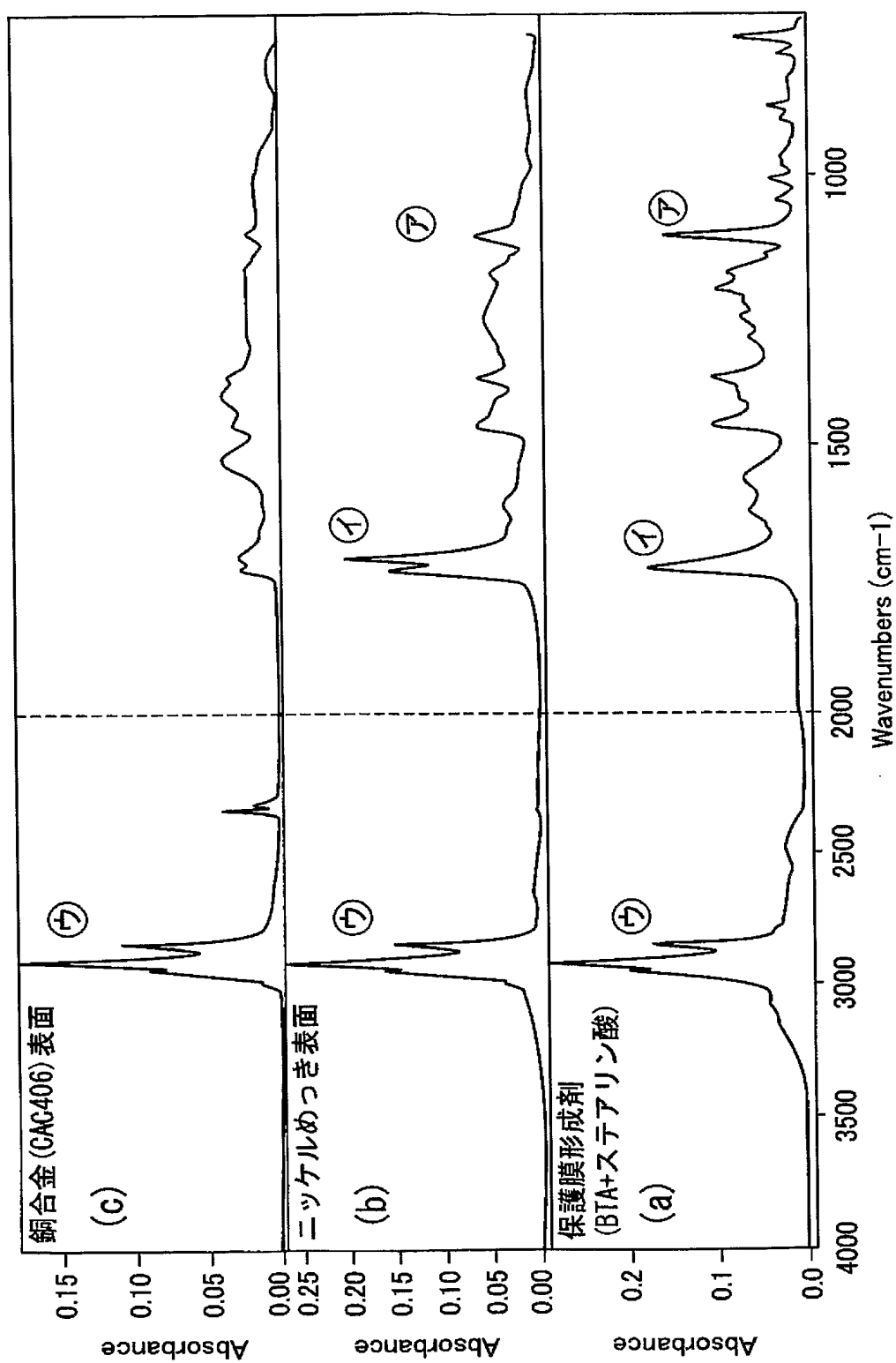
【図 15】



【図 16】

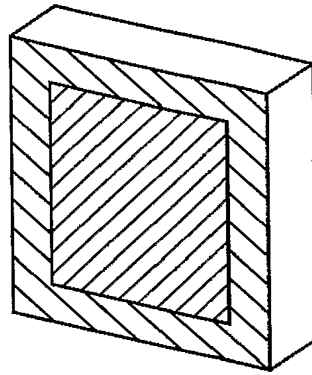


【図 17】

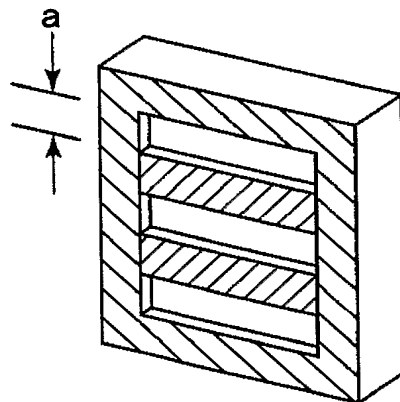


【図 18】

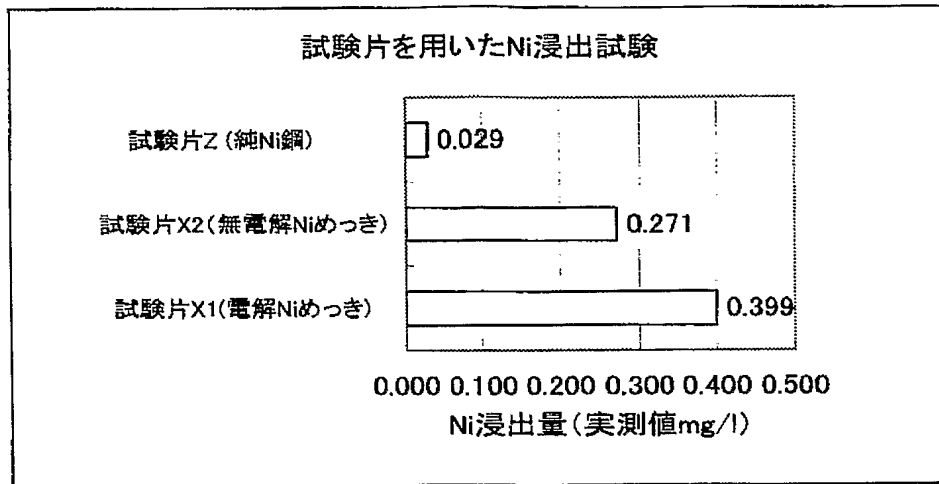
(a)



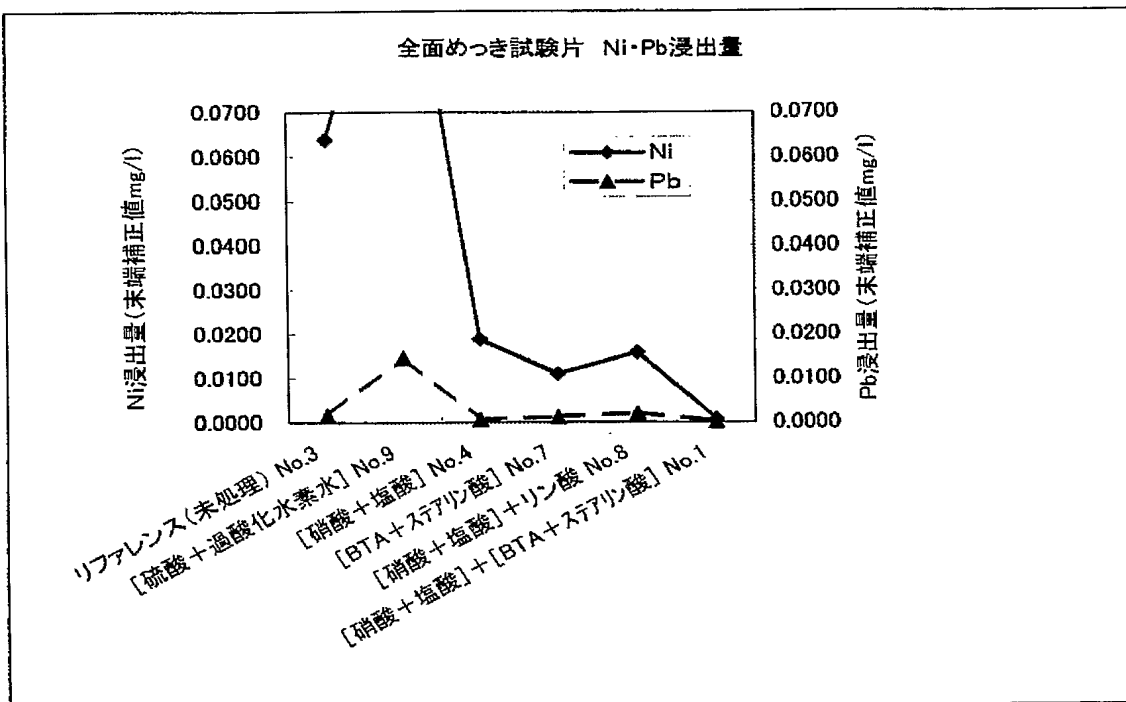
(b)



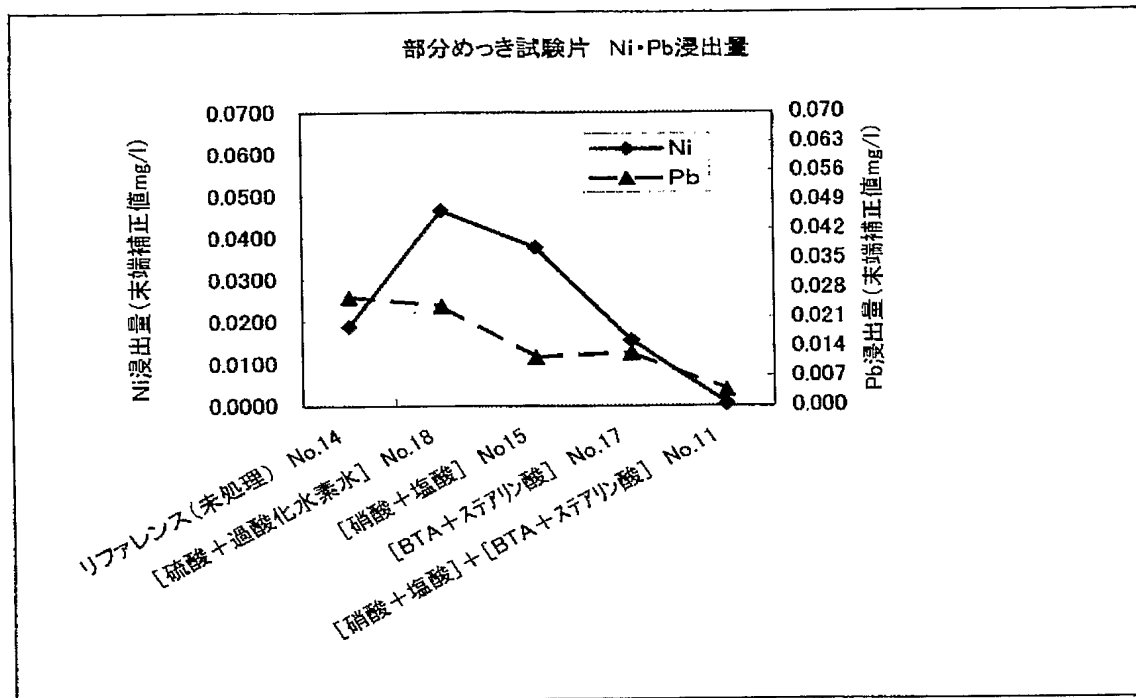
【図 19】



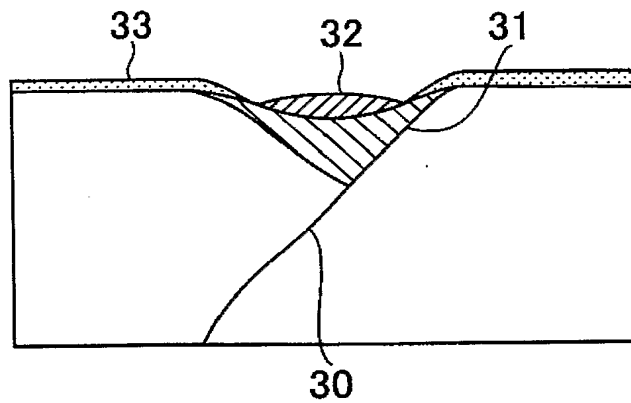
【図 20】



【図 21】



【図 22】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】水道水などの流体が接液しても、鉛・ニッケルが溶出することのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤を提供する。

【解決手段】硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、銅合金製接液器材の少なくとも接液部を洗浄して、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化する鉛除去工程又はその他の手段による鉛除去工程と、ニッケルを含むめっき処理工程と、前記鉛除去工程と同等の洗浄液で処理するニッケル除去工程と、接液器材の接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成する保護膜形成工程とから成る銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

【選択図】

図 1 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 6 3 2 4 9
受付番号	5 0 4 0 0 3 7 2 2 8 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 3 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 16 年 3 月 5 日

特願 2 0 0 4 - 0 6 3 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 0 2 3 8 1]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 2 年 1 1 月 1 0 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

千葉県千葉市美浜区中瀬 1 丁目 1 0 番 1
株式会社キッツ